This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 3609.05.3
Elektrochemie wasseriger Losungen
Cabot Science
001462938
3 2044 091 983 155

chem 3609.053

Harvard College Library

FROM THE

TREADWELL FUND

Residuary legacy from DANIEL TREADWELL, Rumford Professor and Lecturer on the Application of Science to the Useful Arts, 1834-1845.

SCIENCE CENTER LIBRARY

HANDBUCH

DER

ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Dr. E. BAUR-BERLIN, Dr. W. BÖTTGER-BOSTON, Dr. H. BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C. DOELTER-GRAZ, Prof. Dr. E. DOLEZALEK-GÖTTINGEN, Dr. ALEX. FINDLAY-BIRMINGHAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, Prof. Dr. F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Prof. Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. von IHERING-BERLIN, Dr. K. KNÜPFFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER-FREIBERG, Prof. Dr. J. P. KUENEN-DUNDEE, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. UND Dr. Fr. LINDE-MÜNCHEN, Prof. Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-BERLIN, PROF. Dr. V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG,

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

BAND I:

ELEKTROCHEMIE WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

Prof. Dr. F. FOERSTER

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1905

ELEKTROCHEMIE

WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

Dr. FRITZ FOERSTER
O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

MIT 121 ABBILDUNGEN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1905

Chem 3609.05.3

Treadwell fund

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

MEINEM ERSTEN LEHRER IN DER CHEMIE,

HERRN

PROFESSOR PAUL BURMEISTER,

IN GRÜNBERG I. SCHL.

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET.

DER VERFASSER.

Vorwort.

Die Elektrochemie hat einen eigenartigen Entwicklungsgang genommen. Daß die geheimnisvolle Naturkraft der Elektrizität in das ebenso geheimnisvolle Spiel der chemischen Kräfte eingreifen kann, war für Chemiker und Physiker eine schon bei ihrem ersten Bekanntwerden nur allzu fesselnde Tatsache. Ein sehr umfangreiches, für die theoretische Entwicklung zumal der Chemie zum teil höchst bedeutungsvolles Beobachtungsmaterial wurde schon in den beiden ersten Dritteln des vergangenen Jahrhunderts von zahlreichen Forschern zusammengetragen, unter denen Namen wie DAVY, BERZELIUS, FARADAY, BUNSEN besonders hervorglänzen.

Als dann die von W. SIEMENS angebahnte Entwicklung der Dynamomaschine, als die Elektrotechnik die elektrische Energie verhältnismäßig billig zu erzeugen lehrte, gewannen die in den voraufgehenden Jahrzehnten gesammelten elektrochemischen Erfahrungen der Wissenschaft hohes technisches Interesse. Man zögerte nicht, die praktische Verwertung geeigneter elektrochemischer Prozesse zu versuchen: Ende der siebziger Jahre begannen die ersten Versuche der elektrolytischen Kupferraffination, und die Mitte der achtziger Jahre sah die ersten Bemühungen um die Aluminiumbereitung und die technische Alkalichloridelektrolyse.

Allein die große Einfachheit, welche bei den früher im kleinen Maßstabe ausgeführten Laboratoriumsversuchen in den Beziehungen der elektrischen und der chemischen Erscheinungen zutage getreten war, verschwand in gewissem Grade, als man beim Arbeiten im großen Maßstabe auch alle Einzelheiten und Nebenvorgänge in Betracht ziehen mußte. Kein Wunder, wenn manchem technischen Forscher die genannten Beziehungen jetzt nur noch geheimnisvoller, und darum die Lösung ihrer Rätsel nur noch verlockender erschienen. Es darf als ein schöner Erfolg treuester, systematischer Beobachtung bezeichnet werden, daß es auf mehreren Gebieten der technischen Elektrochemie gelang, die der Durchführung ihrer Probleme sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zum guten Teil zu überwinden, ohne daß jenen Forschern eingehende theoretische Vorstellungen über die Natur der Vorgänge zu Gebote standen, deren allseitige Beherrschung sie anstrebten, und ohne daß die elektrische Meßkunst schon die bequemen und zuverlässigen Instrumente zur Verfügung gestellt hätte, deren wir uns heute bedienen.

Inzwischen aber hatte auch die theoretische Forschung nicht geruht: Über den Zustand der gelösten Stoffe brachte VAN'T HOFFS Lösungstheorie (1885) uns eine außerordentlich fruchtbare Vorstellung, und dies erwies sich insbesondere, als ARRHENIUS (1887) sie, auf HITTORFS und F. KOHLRAUSCHS

sowie auch auf Ostwalds, Thomsens, Raoults und eigenen Experimentaluntersuchungen fußend, durch die Vorstellung vom Vorhandensein freier Ionen in den elektrisch leitenden Lösungen erweiterte und damit die elektrolytische Dissoziationstheorie grundlegend aufstellte. Die in diesen Theorien gebrauchten Vorstellungsweisen gaben auch alsbald Nernst (1888) die Mittel, die durch v. Helmholtz in großen Zügen dargetanen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente bzw. der Polarisationsspannung elektrolytischer Zersetzungen und den dort und hier eintretenden chemischen Umwandlungen anschaulich und zugleich quantitativ zum Ausdruck zu bringen. Für die galvanischen Ketten waren es wesentlich Nernsts, für die elektrolytischen Zersetzungen Le Blancs Experimentaluntersuchungen, welche diesen theoretischen Erwägungen festeste Stützen lieferten.

Die durch diese Arbeiten in wenigen Jahren vollzogene gewaltige und folgenreiche Ausbildung und Vertiefung nicht nur der elektrochemischen, sondern der gesamten chemischen Vorstellungsweisen, wurde von W. Ostwald, welcher an der Entwicklung der neuen Denk- und Forschungsmittel den tätigsten, anregendsten Anteil genommen hatte, in der Neuauflage seiner „Allgemeinen Chemie" auch zur Errichtung eines großen und einheitlichen Lehrgebäudes der Elektrochemie verwertet, welches auch die Errungenschaften der vorangehenden Zeit im Lichte der neu gewonnenen Vorstellungsweisen würdigte.

Dieses Werk ist nicht nur für die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Elektrochemie grundlegend, sondern auch für die gerade zur Zeit seines Erscheinens, Anfang der neunziger Jahre, mit großen Hoffnungen vorwärtsstrebende technische Elektrochemie außerordentlich anregungsvoll gewesen. Freilich war für manchen Techniker das Einleben in die neuen Denkmittel nicht leicht genug, um von den von der Wissenschaft zunächst erkannten allgemeinen Gesetzen immer die richtige Brücke zur Anwendung im besonderen Falle zu finden. Es bedurfte einerseits längerer Schulung in der Anwendung der neuen gedanklichen und experimentellen Forschungsmittel, und andererseits auch des Ausbaues der Theorie, zumal derjenigen der Elektrolyse, über ihre allgemeinen Prinzipien hinaus, um den Wert der neuen Ideen auch an den verwickelten Problemen der Technik darzutun. Diese Entwicklung hat sich im vergangenen Jahrzehnt stetig und erfolgreich vollzogen: an der Stelle des anfänglichen Nebeneinandergehens der theoretischen Entwickelung und der praktischen Anwendungen der Elektrochemie ist eine gegenseitige Durchdringung beider im weiten Umfange schon erreicht und schreitet rüstig voran.

Die überschwänglichen Hoffnungen, mit welchen nach den ersten Erfolgen der zukünftigen Gestaltung der elektrochemischen Technik entgegengesehen wurde, haben durch die inzwischen erlangte sichere Beurteilung vieler solchen Prozesse ihre sachgemäße Beschränkung erhalten, und die Weiterentwicklung dieser Technik ist in ein ruhigeres, darum aber erfolgsichereres Stadium getreten. Nicht eine von Grund auf umgestaltende, sondern eine ausgestaltende Rolle ist es und wird es in der nächsten Zukunft

sein, wie man heute klar sieht, welche der Elektrochemie in der chemischen Technik zufällt. Die Kenntnisse ihrer Methoden sich zu eigen zu machen, ist für jeden jungen Chemiker heute unbedingt erforderlich, nicht allein deshalb, weil es kaum ein Gebiet der angewandten Chemie gibt, in welchem der elektrische Strom sich nicht schon jetzt oder in Zukunft an dieser oder jener Stelle als nützlich erweisen dürfte, sondern auch deshalb, weil eine experimentelle Beschäftigung mit der Elektrochemie den jungen Chemiker am einfachsten, über die stöchiometrischen Verhältnisse seiner Verbindungen hinaus, einen Einblick in das Walten der chemischen Kräfte gewährt und ihm die energetische Auffassung chemischer Vorgänge geläufig macht, in deren Weiterbildung ja heute vornehmlich der Fortschritt der reinen wie der angewandten Chemie besteht.

Viel wertvolles Rüstzeug hat auch die wissenschaftliche Elektrochemie erworben, als sie selbst sich in die Einzelheiten ihrer Anwendungen experimentell vertiefte. Mancher geheimnisvolle Nebel, welcher anfangs über dieser oder jener elektrochemischen Erscheinung lag, ist dabei dem Lichte der Wissenschaft gewichen, und damit beginnt auch schon hier und da die oft allzu ängstliche Zurückhaltung zu weichen, mit welcher der Techniker namentlich im Anfange seiner Betätigung in der Elektrochemie seine Erfahrungen vor der Öffentlichkeit zu hüten trachtete.

In dieser Sachlage bin ich gern der auch einem von meinen Schülern mir oft geäußerten Wunsche entsprechenden Aufforderung des Herausgebers des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie gefolgt, das Wichtigste, was wir über die Anwendungen der Elektrochemie, insbesondere der Elektrolyse wässeriger Lösungen, zurzeit wissen, im Lichte der neueren elektrochemischen Theorie zusammenfassend darzustellen. In erweiterter Form war dazu der Inhalt der bezüglichen Vorlesungen wiederzugeben, welche ich über Elektrochemie an der Dresdener Technischen Hochschule seit Jahren halte.

Schon 1898 hat F. Haber in seinem „Grundriß der Technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage" in trefflicher Weise die jetzt von mir verfolgte Aufgabe gelöst. Wenn ich sie aufs neue in Angriff genommen habe, so liegt die Rechtfertigung darin, daß in der Zwischenzeit über mehrere besonders wichtige Gebiete der angewandten Elektrolyse, wie der elektrolytischen Reduktion und Oxydation oder der Chloridelektrolyse, eingehende Aufklärung erfolgt ist.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich, dem Plane des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie entsprechend, auf die Elektrochemie wässeriger Lösungen.

Die Anwendungen, welche diese im Laboratorium und in der Technik gefunden hat, stehen im Vordergrunde der Darstellung. Die heutige Theorie der Elektrochemie brauchte daher nur in ihren Grundzügen erörtert zu werden; die vielen wichtigen und interessanten Ergebnisse, welche lediglich der Vertiefung, der immer sorgfältigeren Begründung und Erweiterung der reinen Theorie dienten, mußten außerhalb des Rahmens dieses Buches bleiben. Das durfte um so eher geschehen, als ja die theoretischen

Grundlagen der Elektrochemie in den weitverbreiteten Lehrbüchern von W. Ostwald, M. Le Blanc, S. Arrhenius, W. Nernst in unübertrefflicher Weise dargelegt sind, und andererseits gerade in ihren Anwendungen diese Theorie ihre außerordentiche Fruchtbarkeit erkennen läßt.

Das vorliegende Buch will seinem Charakter nach in erster Linie ein Lehrbuch sein, zum Gebrauch beim Studium wie bei der technischen Anwendung der Elektrochemie. Es umfaßt daher nicht alle Einzelheiten des behandelten Gebietes. Die gegebenen Literaturnachweise aber sollen auch demjenigen, welcher in eines der behandelten Gebiete tiefer einzudringen wünscht, die Wege ebenen. Bei ihnen wurde namentlich auf Vollständigkeit der neueren Literatur und vor allem auf die Angabe solcher Arbeiten Wert gelegt, in welcher auch die ältere Literatur sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Soweit es möglich war, wurden die Literaturangaben auch während der Korrekturen noch in bezug auf die neuesten Arbeiten in der Elektrochemie ergänzt. Die Patentliteratur hat im wesentlichen nur insofern Berücksichtigung gefunden, als nach Ansicht des Verfassers ihr Inhalt als gesicherter Besitz der Wissenschaft oder der Technik angesehen werden darf.

Mehreren Fachgenossen bin ich für freundliche Unterstützung bei der Abfassung des Buches zu herzlichem Danke verpflichtet. Der Herausgeber des ganzen Werkes, Herr Professor Dr. G. Bredig in Heidelberg, hat mir bei den Korrekturen zahlreiche, wertvolle Ratschläge gegeben, und den gleichen Dienst haben mir bei den Korrekturen einzelner Kapitel die Herren Professor Dr. Erich Müller, Braunschweig, und Dr. F. Oettel, Radebeul, erwiesen und mir in Gesprächen willkommene Gelegenheit geboten, meine Ansichten zu vertiefen oder zu berichtigen.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. G. Brion, Adjunkten am elektrotechnischen Institut der Dresdener Technischen Hochschule, welcher in bereitwilligster Weise und mit liebevollem Interesse auf meinen Wunsch einging, die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und die Erzeugung desselben in der Dynamomaschine in einer dem Umfange dieses Buches entsprechenden knappen Form zu schildern. Die diese Dinge behandelnden Kapitel stammen, wie auch im Text bemerkt ist, aus seiner Feder; auch die dazu gehörigen Zeichnungen hat Herr Dr. Brion angefertigt.

Die übrigen Zeichnungen hat Herr stud. Hans Jakoby angefertigt; ihm gebührt auch an dieser Stelle bester Dank.

Solchen werde ich auch stets denjenigen Fachgenossen entgegenbringen. welche die Güte haben, auf Mängel oder Fehler dieses Buches, wie sie ja nicht ausbleiben können, mich aufmerksam zu machen.

Dresden, im Juli 1905.

F. Foerster.

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.

Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

Seite

1. Allgemeines über elektrische Energie 1
2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes 2
3. Die Maße der elektrischen Größen 9
4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen 11
5. Das Messen der elektrischen Größen 12
   a) Allgemeines 12
   b) Die zur Strommessung dienenden Instrumente 13
   c) Messung stärkerer Ströme 17
   d) Messung von Spannungen 17
   e) Eichung der Meßinstrumente 19
   f) Messung von Widerständen 21
   g) Leistungszeiger und -zähler 23
6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstroms 23
   a) Thermosäulen 23
   b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen 24
   c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschinen 25
   d) Erzeugung der EMK im Anker 26
   e) Mehrpolige Maschinen 28
   f) Spannungsschwankungen 28
   g) Entstehung des Magnetfeldes 28
   h) Wirkung des Ankerstromes 30
   i) Verluste in den Dynamomaschinen 31
   k) Schalttafeln 31
   l) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb 32
   m) Wahl der Dynamomaschine 32
7. Die Kosten der von der Dynamomaschine gelieferten elektrischen Arbeit . . 33

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz 36
2. Leiter zweiter Klasse 37
3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute 38
4. Messung der Strommenge mittels Coulometer (Voltameter) 40
5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder 42
6. Kapazität galvanischer Elemente 43

Kapitel 3.

Theoretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrische Dissoziationstheorie.

Seite
1. Über die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen im Elektrolyten 45
2. Grundzüge der Theorie der Lösungen 47
3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie 51
4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation 54

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

1. Wanderungsgeschwindigkeit und Überführungszahl 59
2. Bestimmung der Überführungszahl 62
3. Praktische Anwendungen 66
4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes 67

Kapitel 5.

Die Badspannung.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand 72
2. Der Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand 74
   a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung 74
   b) Das Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze 77
   c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von Λ_∞ 80
   d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz 82
   e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte 84
   f) Dissoziation des Wassers 85

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.

1. Die Gesetze der Elektroosmose 87
2. Das Verhalten kolloïdaler Lösungen gegen den elektrischen Strom 91
3. Nutzanwendungen der Elektroosmose 94

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines 97
2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung nach NERNST . . . 98
3. Konzentrationsketten und Flüssigkeitsketten 103
4. Daniellsche Ketten 109
5. Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe 111
6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen . . 118

Seite
7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs, Gasketten 123
8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln 127
9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen 135
10. Galvanische Elemente, Primärelemente mit Sauerstoffelektroden 137
11. Sekundärelemente, Akkumulatoren 140
a) Allgemeines 140
b) Der Kupfer-Zink-Sammler 141
c) Der Bleisammler 141
α) Theorie des Bleisammlers 141
β) Technische Herstellung des Bleisammlers 149
d) Der Eisen-Nickelsuperoxyd-Sammler 153

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung 160
2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse 162
3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte . 166
4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge 170
5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen 172
6. Der Reststrom, Depolarisatoren 174

Kapitel 10.

Die elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers 177
2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung 181
3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung 184
4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff 187
5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers 190
6. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen 191

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode 194
a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Umfang und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung 194
b) Entstehung von Legierungen an der Kathode 196
c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle 200
d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kathode . . . 204
2. Das Verhalten der Metalle an der Anode 205
a) Allgemeines 205
b) Das Verhalten löslicher Anoden 205
I. Das Potential sich lösender Anoden 205
II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode 206
III. Das anodische Verhalten von Legierungen 207
IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann? 212

Seite

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand 218
d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode 224
e) Anhang. Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden 225

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse . . 231
a) Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle . . . 231
b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen 237
c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle 240
I. Silber 240
II. Kupfer 240
III. Quecksilber 242
IV. Nickel und Kobalt 242
V. Kadmium 243
VI. Zink 243
VII. Antimon und Zinn 243
VIII. Blei 244
2. Galvanostegie und Galvanoplastik 245
a) Allgemeines 245
b) Galvanostegie 247
I. Vernickelung 251
II. Verkupferung und Vermessingung 252
III. Versilberung 253
IV. Vergoldung 254
V. Verzinkung 255
c) Galvanoplastik 256
3. Die Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie 264
a) Allgemeines 264
b) Kupfer 264
α) Raffination 264
β) Arbeit mit unlöslichen Anoden 273
c) Silber 275
d) Gold 277
α) Raffination 277
β) Cyanidprozeß 280
e) Zinn 282
f) Blei 284
g) Nickel 285
h) Zink 289
i) Andere Metalle (Eisen, Kobalt, Kadmium, Thallium, Indium) 293
4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden (Hydroxyde, Bleiweiß, Chromgelb, Plumbisalze, Eisensäure) 294

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion 298
a) Allgemeines 298
b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung 299

Seite

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts der Molekel des reduzierbaren Körpers 302
I. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgänge 302
II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzentration des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne 304
III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials 307
IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen 310
V. Stufenweise Reduktion 311
d) Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion 313
e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper 314
f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion 315
g) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen 317
2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion 318
a) Allgemeines 318
b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen 319
c) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze 321
d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen 326
e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper 335
I. Allgemeines 335
II. Reduktion von Ketonen 336
III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und -imiden . 337
f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen 339

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A) Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen 341
1. Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen . . . 341
2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien 347
a) Die Entstehung der Hypohalogenite 348
b) Die Entstehung der Halogenate 351
3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen 354
a) Mitwirkung der Hydroxylionen 354
b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden 355
c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterchlorigen Säuren 356
d) Allgemeine Bemerkungen 357
e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen 358
B) Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen 359
1. Darstellung von Fluor 359
2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten u. Chloraten 360
a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat 360
α) in neutraler Lösung 360
β) in angesäuerter Lösung 364
γ) in alkalischer Lösung 365
δ) an Kohlenanoden 369

Seite
b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten) 373
c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze 382
3. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat u. Chlor 385
a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure) 385
b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Alkalihydrat und Chlor 390
c) Das Diaphragmenverfahren 394
α) Allgemeines 394
β) Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens 395
γ) Die Stromausbeute an Alkali 395
δ) Die Stromausbeute an Chlor 401
ε) Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens 404
d) Das Glockenverfahren 409
α) Allgemeines 409
β) Theorie der Entstehung der Grenzschicht und der Stromausbeute beim Glockenverfahren 410
γ) Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzuflusses, der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration 414
δ) Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens 416
e) Das Quecksilberverfahren 418
α) Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode 418
β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in getrennten Apparaten 421
γ) Arbeit mit Erzeugung u. Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat 422
δ) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken 426
f) Das Verfahren der Brüder ACKER 427
4. Elektrolyse wässeriger Bromidlösungen 428
a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide 428
b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen 432
α) Darstellung von Bromaten 432
β) Gewinnung von Brom 432
5. Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalijodide 434
6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse . 436
7. Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform, Bromoform usf. 439

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation 444
a) Allgemeines 444
b) Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen 444
c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen 446
α) Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte 446
β) Der Einfluß der OH'-Konzentration an der Anode 448
γ) Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen . . 448
δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen 453
ε) Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen 454
ζ) Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen 455
η) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren 458

Seite

2. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation 460
a) Isomere Umwandlungen von Ionen an der Anode 460
α) Oxydation von Kationen 460
β) Oxydation von Anionen 465
γ) Oxydation von Kationen zu Anionen 466
b) Polymerisation von Anionen 468
c) Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode 477
α) Die Elektrolyse des Kaliumacetats 477
β) Die Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure 481
γ) Die Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren 482
δ) Die Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren 484
ε) Die Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren . 485
ζ) Die Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters 487
d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen . . 487
e) Unmittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Molekeln 491

Kapitel 1.

Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

1. Allgemeines über elektrische Energie.

Die Elektrochemie ist die Lehre von den gegenseitigen Umwandlungen elektrischer und chemischer Energie ineinander.

Eine jede Energieform stellt sich dar als das Produkt zweier Faktoren, eines Intensitäts- und eines Kapazitätsfaktors. Sei der erstere mit i, der zweite mit c bezeichnet, so gilt für eine Energiegröße A ganz allgemein $A = i^m \cdot c^n$.

Um diese Beziehung zu erläutern, sei daran erinnert, daß die Energie einer mechanisch bewegten Masse gegeben ist durch den Ausdruck $\frac{m}{2} \cdot v^2$, wo m die Masse, v deren Geschwindigkeit bedeutet. Hier ist es die stoffliche Masse, welche die Bewegungsenergie gewissermaßen aufnimmt; sie stellt den Kapazitätsfaktor für diese Energie vor. Die Geschwindigkeit dagegen bedeutet die Intensität, mit welcher die Bewegungsenergie sich betätigt, den Intensitätsfaktor; seiner zweiten Potenz ist, wie die Mechanik lehrt, die Bewegungsenergie proportional.

Ganz analog verhält sich auch die elektrische Energie. Bei ihr heißt der Intensitätsfaktor E die Spannung oder das Potential der Elektrizität, der Kapazitätsfaktor B die Elektrizitätsmenge. Da stets eine Energieform als solche verschwindet, d. h. in eine oder mehrere andere Energieformen von äquivalentem Betrage übergeht, wenn sie sich betätigt, so wird elektrische Arbeit verrichtet dadurch, daß eine gewisse Elektrizitätsmenge (B) mit bestimmter Intensität oder Spannung (E) verschwindet. Die einfachste, aber später noch als zutreffend zu beweisende Annahme ist es, daß die elektrische Energie A gleich dem Produkt der ersten Potenzen dieser Faktoren, also $A = E \cdot B$, ist.

Der menschliche Organismus hat keinen Sinn zur unmittelbaren Wahrnehmung elektrischer Vorgänge, deren Vorhandensein sich dem menschlichen Geiste stets nur dadurch verrät, daß sie unmittelbar sinnfällige Erscheinungen erst hervorrufen. Zur Erleichterung des Verständnisses elektrischer Vorgänge tut man daher oft gut, sie mit analogen Erscheinungen zu vergleichen, welche für uns ohne weiteres anschaulich sind.

Sehr zweckmäßig ist z. B. der Vergleich der Elektrizitätsbetätigung mit der Wirksamkeit einer gehobenen Wassermasse. Diese wird um so kräftiger sein, je größer die Wassermenge ist, und je größere Geschwindigkeit sie beim Fall auf die Erdoberfläche erlangen kann, je höher sie also über diese gehoben wurde. Der Wassermasse entspricht die Elektrizitätsmenge, ihrer Hubhöhe die elektrische Spannung.

Eine gehobene Wassermasse kann sich nun, wenn sie zur Erdoberfläche zurückkehrt, auf zwei Arten betätigen: entweder so, wie wir es z. B. an einem

gestauten Wasserfall kennen, welchem von Zeit zu Zeit durch Öffnen einer Schleuse freie Bahn gegeben wird, und der sich nach jedem Geöffnetsein neu aufstauen muß, oder in ununterbrochenem Strome, indem z. B. in einem Flusse das Wasser von der Quelle, zu welcher es gehoben war, nach der Mündung fließt. Der ersteren Art der Wasserbewegung entspricht die Art der Elektrizitätsbewegung, welche man beobachtet, wenn die elektrischen Ladungen von den Kondensatoren einer Elektrisiermaschine von Zeit zu Zeit in Gestalt von Funken die trennenden Luftschichten durchbrechen; wir sprechen dann von der Betätigung der sogenannten Reibungselektrizität oder statischen Elektrizität. Der Bewegung eines ununterbrochen talab fließenden Wasserstromes entspricht es, wenn aus einer ununterbrochen aus andersartiger Energie Elektrizität liefernden Quelle diese ebenso ununterbrochen abfließt. Derartig wirkende Quellen für elektrische Energie sind einerseits Apparate, die man galvanische Elemente nennt, anderseits solche, welche als Dynamomaschinen bezeichnet werden. Ebenso wie für technische Nutzbarkeit fast nur der regelmäßig fließende Wasserstrom in Frage kommt, so ist wesentlich fast nur der elektrische Strom diejenige Betätigungsart elektrischer Energie, welche für deren Umwandlung in andere Energieformen praktisch benutzt wird.

2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes.

Nehmen wir eine Elektrizitätsquelle der eben geschilderten Art, etwa ein galvanisches Element, als vorhanden an, ohne zunächst der Frage nach dem Zustandekommen der elektrischen Energie in ihm näher zu treten. Ein solches galvanisches Element ist z. B. das Daniellsche Element, bei welchem ein Kupferblech in Kupfersulfatlösung sich in einer porösen Tonzelle befindet, und diese in einem mit Zinksulfatlösung beschickten Glasbecher steht, während in diesen ein Zinkblech eingetaucht ist. Verbindet man das Kupferblech, den Kupferpol, mit dem Zinkpol durch einen Metalldraht, so fließt alsbald durch diesen ein elektrischer Strom.

Unmittelbar können wir ihn, wie schon gesagt, nicht wahrnehmen; dagegen läßt sich feststellen, daß der Schließungsdraht z. B. seine Temperatur erhöht, oder daß er, an einer Magnetnadel vorübergeführt, diese aus ihrer natürlichen Lage ablenkt. Hierbei zeigt sich nun aber alsbald, daß es nicht gleichgültig ist, an welches Ende der in bestimmter Weise zum Magneten angeordneten Strombahn der Zinkpol oder der Kupferpol des Elementes angeschlossen wird. Je nachdem an das eine Ende des Leiters der eine oder der andere Pol angelegt wird, erfolgt die Ablenkung der Magnetnadel im einen oder im entgegengesetzten Sinne. Bei einem elektrischen Strome muß man also von einer bestimmten Richtung sprechen.

Diese prägt sich ebenfalls aus, wenn man in den Weg des Stromes eine Flüssigkeit, eine Lösung, einschaltet, welche dem Strom den Durchtritt gestattet, ihn zu leiten vermag. Dann treten an den beiden Metallteilen, welche den Strom von den Polen des Elementes in die Lösung führen, bestimmte chemische Vorgänge ein, deren Erzeugnisse im chemischen Gegensatz zueinander stehen. Enthält die Lösung z. B. Kupfersulfat, so wird ein Kupferblech, welches den Strom vom Kupferpol des Elementes zuführt, zu Kupfersulfat gelöst, während am entgegengesetzten Pol Kupfer aus der Lösung niedergeschlagen wird.

Kräftigere Wirkungen als mit Hilfe eines Daniellschen Elementes vollzieht man mittels eines Bleisammlers, d. h. eines galvanischen Elementes, in welchem eine mit Bleischwamm und eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte einander gegenüber, aber ohne sich zu berühren, in verdünnte Schwefelsäure eingestellt sind. Hier zeigt, wenn man von ihm Strom in Kupfersulfat leitet, der Superoxydpol dieselbe Eigenart wie der Kupferpol im Daniellschen Element. Schaltet man mehrere solcher Sammler so, daß immer die Bleiplatte des einen mit der Superoxydplatte des folgenden verbunden ist, zu einer Batterie und leitet den Strom mittels zweier Platinbleche in Schwefelsäure, so scheidet sich am Super-

oxydpol Sauerstoff, am Bleipol Wasserstoff ab, und nimmt man Natriumsulfatlösung, so beobachtet man, daß gleichzeitig mit dem Auftreten jener Gase am Sauerstoffpol die Lösung sauer, am Wasserstoffpol alkalisch wird.

Die gleichen magnetischen und chemischen Wirkungen kann man auch erzielen, wenn man Reibungselektrizität sich vorüber an einer Magnetnadel oder durch die genannten Flüssigkeiten ausgleichen läßt.

Wenn durch Aneinanderreiben zweier verschiedenen Körper diese sich elektrisch laden, so stellt man sich gewöhnlich vor, daß auf den beiden Körpern zwei Arten der Elektrizität entstehen von entgegengesetzten Eigenschaften, positive und negative Elektrizität; und zwar nennt man positiv diejenige Elektrizitätsart, welche beim Reiben von Glas mit Metall auf dem Glase entsteht, während das Metall negativ elektrisch wird. Die Elektrizität unterliegt nun dem Gesetz, daß stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität, niemals die eine ohne den ihr genau gleichen Betrag der anderen, entstehen. Diese können Arbeit leisten, indem sie sich miteinander wieder vereinigen und dabei sich zur Elektrizitätsmenge Null addieren, als Elektrizität verschwinden.

Hiernach haben wir uns vorzustellen, daß eine elektrische Stromquelle dauernd gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität erzeugt, welche von zwei Stellen von ihr aus sich einander entgegen durch einen diese beiden Stellen verbindenden Leiter, einen Stromkreis, bewegen und dadurch fortdauernd als Elektrizität wieder verschwinden. Da die positive Reibungselektrizität dieselben Wirkungen vollzieht wie die vom Kupferpol oder Bleisuperoxydpol der vorerwähnten Elemente abströmende Elektrizität, so bezeichnet man den von diesen Polen ausgehenden Strom als den positiven, den entgegengesetzten als den negativen Strom. Die chemischen Wirkungen des ersteren bestehen nach dem Gesagten im Auflösen von Metallen, Erzeugen von Sauerstoff und freier Säure, die des letzteren im Abscheiden von Metallen oder Wasserstoff oder in der Erzeugung freier Basis; es sind also die chemischen Wirkungen einer Elektrizitätsart einander verwandt und denen der anderen entgegengesetzt.

Man benutzt diese Wirkungen oft, um die Richtung eines Stromes festzustellen. Sehr bequem hierzu ist sogenanntes Polreagenzpapier, ein mit einer etwas Phenolphthaleïn enthaltenden Natriumsulfatlösung getränktes Papier, welches man feucht auf ein Glasplättchen legt und mit den beiden von der Stromquelle kommenden Zweigen der Stromleitung berührt; an der Eintrittsstelle des negativen Stromes färbt sich dann das Papier infolge von Bildung freien Alkalis rot.

Die Gegeneinanderbewegung beider Elektrizitätsarten in einem metallischen Leiter kann man sich nun etwa so denken, daß die beiden Elektrizitätsarten von der Stromquelle aus in äußerst schneller Aufeinanderfolge abwechselnd jede für sich die Strombahn durchlaufen und jedesmal erst dann verschwinden, wenn sie auf die Austrittsstelle der ihnen entgegengesetzten Elektrizitätsart gelangt sind. Das Resultat hiervon ist, daß durch jeden Querschnitt eines metallischen Leiters in jedem immerhin eine sehr große Anzahl solcher Wechsel umfassenden Augenblicke gleich viel positive und negative Elektrizität hindurchgeht. Strömt also die Elektrizitätsmenge M durch einen Leiter, so geschieht dies so, daß die Menge $\frac{M}{2}$ als positive und gleichzeitig $\frac{M}{2}$ als negative Elektrizität jeden Querschnitt passiert. Bezeichnet man die Elektrizitätsart mit $+$ oder $-$, und nennt auch die Richtung der ersteren $+$, die der letzteren $-$, so ergibt sich als die Summe dieser Gegeneinanderbewegungen:

$$\left(+\cdot+\frac{M}{2}\right)+\left(-\cdot-\frac{M}{2}\right)=+M,$$

d. h. man kann, wenn man die Elektrizitätsbewegung nur in ihrer Gesamtheit und Gesamtwirkung betrachten will, die Vorstellung dahin vereinfachen, daß man

die gesamte Elektrizitätsmenge als positive, oder natürlich auch als negative, ausschließlich in der Richtung des positiven oder des negativen Stromes fließend annimmt. Spricht man in diesem Sinne vom Strome schlechthin, so meint man stets den positiven Strom.

Damit können wir wieder zu unserem Gleichnis zwischen strömender Elektrizität und strömendem Wasser zurückkehren. Letzteres bewegt sich nur dann, wenn zwischen Ausgangs- und Endpunkt des Stromes ein Druckunterschied besteht. Je größer dieser ist, um so mehr Wasser fließt, die sich seiner Fortbewegung entgegensetzenden Reibungswiderstände überwindend, in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt etwa einer Wasserleitung, um so größer ist die Stärke des Stromes.

Ganz entsprechend entsteht der elektrische Strom nur dadurch, daß zwischen den beiden Stellen, an welchen Elektrizität entsteht, und zwischen denen sie strömen soll, ein verschiedener Elektrizitätsdruck, eine elektrische „Potentialdifferenz" oder „Spannungsdifferenz" E besteht. Je größer diese ist, um so größere Elektrizitätsmengen oder Strommengen kann sie auch in gegebener Zeit durch einen Querschnitt eines gegebenen Leiters hindurchtreiben, um so größere Stärke schreibt man dem elektrischen Strom zu, indem man mit Stromstärke die auf die Zeiteinheit bezogene Strommenge bezeichnet.

Die unter einem gegebenen Spannungsabfall einen Leiter durchfließende Stromstärke ist nun stets eine mehr oder weniger beschränkte. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß der Elektrizitätsbewegung in einem Leiter stets Widerstände sich entgegensetzen, die man als elektrische Widerstände bezeichnet, und welche überwunden werden müssen, wenn der Strom fließen soll. Je größer diese sind, um so weniger Strom kann unter einer gegebenen Druckdifferenz einen Querschnitt durchfließen, um so geringer ist die Stromstärke. Bezeichnet man diese mit J, die Spannungsdifferenz mit E und den Widerstand des Stromkreises mit W, so gilt das Gesetz:

$$J = c\,\frac{E}{W},$$

wobei c einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Richtet man die Einheiten, in denen J, E und W gemessen werden, so ein, daß $c = 1$ wird, so wird

$$J = \frac{E}{W}, \quad \text{oder} \quad E = J \cdot W.$$

Dieses von Ohm aufgestellte Gesetz ist das Grundgesetz für die Bewegung elektrischer Gleichströme in metallischen und elektrolytischen Leitern.

Bezüglich des elektrischen Widerstandes eines Stromkreises ist stets zu beachten, daß der Strom den ganzen Stromkreis, also nicht nur den äußeren Schließungskreis, sondern auch die Stromquelle durchfließt, deren Pole räumlich voneinander getrennt sind. Der Widerstand W setzt sich daher zusammen aus der Summe des äußeren (W_a) und des inneren Widerstandes (W_i).

Für den Widerstand eines Drahtleiters gilt das Gesetz, daß er proportional der Länge (l) und umgekehrt proportional dem Querschnitt (f) des metallischen Leiters ist:

$$W = r\,\frac{l}{f}.$$

Hierin bedeutet r eine Konstante, welche von der Natur des Materials des Leiters, seiner chemischen und mechanischen Beschaffenheit sowie von seiner Temperatur abhängt. Geben wir l und f jedesmal dieselben Werte, so erhalten wir, wenn r für irgend ein Metall $= 1$ gesetzt wird, auch für andere Stoffe auf diese Einheit bezogene Werte von r, welche uns sagen, um den wievielfachen Betrag der Widerstand eines Leiters sich ändert, wenn man das für die Einheit gewählte Material durch ein anderes von den gleichen Abmessungen ersetzt. Diese Werte für r nennt man den relativen Widerstand der betreffenden Stoffe.

Als Einheitsstoff nimmt man, wie es zuerst WERNER VON SIEMENS vorschlug, das Quecksilber, und zwar bei 0^0. Dann haben sich für andere, zur Stromleitung benutzte Stoffe folgende Werte des relativen Widerstandes bei 0^0 ergeben:

Quecksilber	1	Graphit	12
Blei	0,20	Lichtkohle	39—55
Platin	0,137	Bleisuperoxydpulver gepreßt[1])	2,3.
Eisen	0,09—0,15		
Zink	0,060		
Kupfer	0,0167		
Silber	0,015		
Messing	0,07—0,09		
Neusilber	0,15—0,40		

Man sieht, daß der elektrische Widerstand der reinen Metalle sehr verschieden ist, aber meist erheblich kleiner als der der legierten Metalle. Auch ist die Art der mechanischen Bearbeitung nicht ohne Einfluß auf den Widerstand. Neben den Metallen finden sich in obiger Übersicht auch Kohle, Graphit und Bleisuperoxyd im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung als Stromleiter angeführt.

Von großer Wichtigkeit für den Leitungswiderstand ist die Temperatur ϑ, deren Steigerung fast stets eine Vergrößerung des Widerstandes der metallischen Leiter herbeiführt, und zwar in erster Annäherung entsprechend der Formel

$$W_\vartheta = W_{\vartheta_0}[1 + \alpha(\vartheta - \vartheta_0)].$$

Die Größe α heißt der Temperaturkoeffizient; er ist für Metalle also allgemein positiv und beträgt für Quecksilber 0,00088, für die anderen oben angeführten Metalle 0,004; für Legierungen ist er stets kleiner, für Graphit und Kohle negativ.

Da der Strom einen Leiter beim Durchfließen stets erwärmt, muß er, wenn α positiv ist, auch seinen Widerstand vergrößern. Es ist daher für Herstellung und praktische Benutzung von Widerständen von genau bekanntem Betrage sehr wichtig, daß es nach FEUSSNER und LINDECK[2]) gewisse Kupfer-Mangan-, bzw. Kupfer-Nickellegierungen gibt, welche einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen. Als solche Legierungen kommen das Manganin (83,4% *Cu*, 12,3% *Mn*, 4,0% *Ni*) und das Konstantan (60% *Cu*, 40% *Ni*) in den Handel, deren spezifischer Widerstand 0,43 bzw. 0,50 mal so groß wie der des Quecksilbers von 0^0 ist.

Der Widerstand kann an einzelnen Stellen der Strombahn, die sich vielleicht erweitern und verengern kann, ein verschiedener sein; nach dem OHMschen Gesetz aber kommt für die Stromstärke nur der Gesamtwiderstand in Frage; es ist also die Stromstärke im gesamten Stromkreise dieselbe, durch jeden Querschnitt des Stromkreises fließt also in der gleichen Zeit die gleiche Strommenge. Sind nun aber an verschiedenen Stellen die Querschnitte verschieden, so durchströmt die gleiche Stromstärke hier sehr verschieden große Flächen; bezeichnet man die auf die Flächeneinheit bezogene Stromstärke als die Stromdichte, so folgt, daß in einem Stromkreise der Strom bei gleicher Stromstärke mit sehr verschiedener Stromdichte fließen kann.

Das Fließen eines elektrischen Stromes durch einen Leiter kommt, wie wir sahen, dadurch zustande, daß in der Strombahn ein elektrisches Spannungsgefälle von den stromliefernden Kräften aufrecht erhalten wird, und daß dauernd die unter diesem Druck fließenden Elektrizitätsmengen im Leiter als solche verschwinden, also auch mit ihnen stets das sie treibende Spannungsgefälle, falls dieses durch die Stromquelle nicht immer wieder neu ergänzt wird.

[1]) F. STREINTZ, Drudes Ann. 9. 860 (1902).
[2]) Elektrotech. Zeitschr. 1890, 594; 1892, 99.

In einer Wasserleitung, welche von einem hochgelegenen Staubecken aus Wasser etwa in immer tiefere Teile einer Stadt verteilt, herrscht insgesamt ein bestimmter Wasserdruck, welcher durch den Höhenunterschied zwischen dem Staubecken und dem tiefsten Punkte der Wasserleitung gegeben ist. Nehmen wir in letzterer beliebige Punkte, so wird an jedem derselben ein gewisser Wasserdruck herrschen, der aber, solange in der Leitung Wasserbewegung herrscht, kleiner ist als der in der Leitung vorhandene Höchstdruck und von diesem um so mehr sich unterscheidet, je tiefer der genannte Punkt unter dem Staubecken liegt. Zwischen zwei Punkten der Wasserleitung herrscht, sofern ihre Höhenlage verschieden ist, ein Druckunterschied, welcher ein um so kleinerer Bruchteil des Höchstdruckes in der Leitung ist, je geringer der Niveauunterschied der gedachten beiden Punkte im Vergleich zum maximalen Höhenunterschied in der Wasserleitung ist.

Ganz analog steht es mit der Spannung, dem Elektrizitätsdruck, in einem elektrischen Stromkreise. Denken wir uns wieder die gesamte Strommenge hier als einer einzigen Elektrizitätsart angehörig in einer Richtung strömend, so können wir uns zunächst einmal die Stromquelle als in einem einzigen Pol bestehend vorstellen, von dessen einer Seite der Strom abfließt, um nach Durchfließen des Stromkreises an der anderen Seite zu münden. Seien beide Seiten des Pols einander unendlich nahe, so wird am Pole der Elektrizitätsdruck auf der Einmündungsseite seinen Tiefpunkt erreicht haben, gleich Null sein. Die elektrische Spannung zwischen beiden Seiten des so gedachten Pols ist dann der in obigem Vergleich betrachteten maximalen Druckhöhe analog, es ist die maximale Spannungsdifferenz im Stromkreise. Sie ist allein bedingt durch die Natur der Stromquelle; sie verschwindet, während Strom fließt fortdauernd und wird gleichzeitig von der Stromquelle immer wieder erzeugt. Solange diese unverändert ist, bleibt diese maximale Spannungsdifferenz konstant aufrecht erhalten; man bezeichnet sie als die elektromotorische Kraft (EMK) der Stromquelle. Betrachtet man statt der beiden Seiten des gedachten Poles zwei beliebige Punkte eines stromdurchflossenen Bahnteiles, so wird zwischen ihnen ein Spannungsunterschied herrschen, welcher veränderlich ist, je nach der Lage dieser Punkte; er wird sich von der EMK um so mehr unterscheiden, je näher die beiden Punkte auf der Strombahn aneinander liegen.

Denken wir uns die zwischen den beiden Seiten des gedachten Pols liegende Stromleitung aus einem gleichförmigen Drahte bestehend, welcher wagerecht ausgespannt sei, etwa AB (Fig. 1). Dann soll die EMK der Stromquelle durch die in A errichtete Senkrechte AC gegeben sein. Da dieser Druck verbraucht wird, um den in der ganzen Strombahn als gleichmäßig angenommenen Widerstand zu überwinden, so wird die Spannung von A nach B auch gleichmäßig abnehmen, also längs der geraden Linie CB. Wollen wir nun den Spannungsunterschied zwischen zwei beliebigen Punkten des Leiters AB, etwa D und F, aufsuchen, so haben wir nur in D und F Senkrechte zu errichten; ihre Längen bis zu den Schnittpunkten mit CB, also DE und FG, entsprechen den in D und F herrschenden elektrischen Drucken, die Strecke EH der zwischen beiden bestehenden Druckdifferenz. Da sich nun verhält $EH : AC = DF : AB$, so folgt, daß sich bei gleichmäßigem Widerstande in der Strombahn der Spannungsunterschied zwischen zwei Punkten zum Spannungsunterschied in der ganzen Strombahn

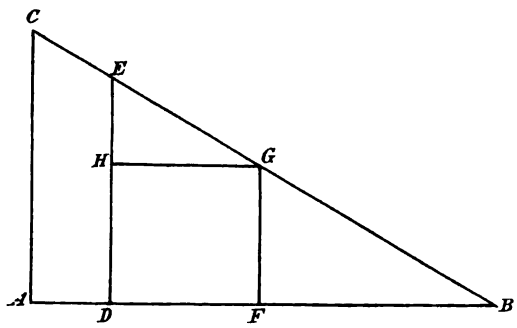


Fig. 1.

verhält wie die Entfernung zwischen den beiden Punkten zur Länge der ganzen Strombahn.

Da der Spannungsabfall in einem nur aus metallischen Leitern gebildeten Stromkreise nur durch Widerstandsüberwindungen bedingt ist, und im eben besprochenen einfachen Fall die Weglänge zwischen zwei Punkten das Maß des Widerstandes ist, so kann man allgemeiner sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten eines Leiters verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn, wie der Widerstand zwischen diesen Punkten zum Gesamtwiderstande der Strombahn. Würde nun aber statt Widerstandsüberwindung irgend welche andere Arbeit, z. B. chemische Arbeit, zwischen den beiden gedachten Punkten zu leisten sein, so wäre wieder der Spannungsabfall zwischen ihnen proportional der geleisteten Arbeit, und man kann daher schließlich ganz allgemein sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten einer Strombahn verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn, wie die zwischen diesen beiden Punkten vom Strome zu leistende Arbeit zu der von ihm im ganzen Stromkreise zu verrichtenden Arbeit.

Die oben gemachte Annahme, daß die Stromquelle für den insgesamt als positiv betrachteten Strom in einen einzigen ausdehnungslosen Pol zusammengedrängt sei, ist nun, wenn wir beide gegeneinderströmenden Elektrizitätsarten in Betracht ziehen, offenbar identisch mit einer Vorstellung, nach welcher in einer Stromquelle der positive und der negative Pol unendlich wenig voneinander entfernt seien. Eine solche ideale Stromquelle gibt es aber nicht, sondern stets sind deren Pole räumlich voneinander getrennt, und zwischen ihnen befindet sich, wie oben schon hervorgehoben, stets ein mehr oder weniger großer Widerstand, der innere Widerstand der Stromquelle, welchen der Strom auch durchfließen muß, um die Strombahn völlig zu durchlaufen. Die beiden Pole einer Stromquelle, welche in einen Stromkreis Strom liefert, sind also auch zwei im Stromkreise liegende Punkte, für deren Spannungsunterschied im Vergleich zur EMK der Stromquelle das oben Gesagte gilt.

Der Spannungsabfall von einem Pol der Stromquelle zum anderen längs der äußeren Strombahn heißt die Klemmenspannung der Stromquelle; sie ist also stets kleiner als deren EMK und ist variabel. Sie stellt den in einem Stromkreise nutzbar gemachten Bruchteil der EMK der Stromquelle vor.

Nach dem oben Gesagten besteht zwischen der EMK und der Klemmenspannung Kl einer Stromquelle, wenn deren innerer Widerstand W_i ist und die Arbeit im äußeren Stromkreise nur in Überwindung des Widerstandes W_a besteht, die Beziehung:

$$\text{EMK} : Kl = (W_i + W_a) : W_a,$$

also:

$$Kl = \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + W_i},$$

d. h. die Klemmenspannung einer Stromquelle ist von deren elektromotorischer Kraft um so mehr verschieden, je größer der innere Widerstand der Stromquelle im Vergleich zum äußeren, bzw. zu der im Schließungskreise zu leistenden Arbeit ist. Typen für Stromquellen sehr verschiedenen inneren Widerstandes sind das Daniellsche Element und der Bleisammler; die zwischen die Platten des ersteren geschaltete poröse Tonzelle vermindert den zum Durchtritt des Stromes verfügbaren Querschnitt so stark, daß hier der Widerstand außerordentlich viel größer ist als im Bleisammler, wo sehr breite Platten sich unmittelbar sehr nahe gegenüberstehen.

Man sieht auch, daß Kl, die von einer Stromquelle in einen Stromkreis hineingesandte Spannung nur dann streng genommen der für die Charakterisierung einer Stromquelle sehr wichtigen EMK gleichen wird, wenn, im Vergleich

zu W_i der äußere Widerstand $W_a = \infty$ ist, d. h. wenn die Stromquelle keinen Strom liefert, stromlos ist.

Da $\frac{\text{EMK}}{W_i + W_a} = J$ ist, folgt aus obiger Beziehung auch: $Kl = JW_a$; beachtet man, daß $JW_a + JW_i = \text{EMK}$, so folgt für die Klemmenspannung auch der Ausdruck:

$$Kl = \text{EMK} - JW_i,$$

d. h. von der EMK einer Stromquelle kann man einen um so kleineren Anteil im äußeren Stromkreise nutzbar machen, je größer ihr innerer Widerstand ist, und je höhere Stromstärken man von ihr entnimmt.

Die elektromotorische Kraft einer Stromquelle, welche wieder als ein galvanisches Element angenommen sei, ist, wie erwähnt, eine durch dessen Natur gegebene Konstante. Soll für einen Stromkreis die EMK beliebig verändert werden, so erreicht man dies durch geeignete Schaltung der Elemente zum Stromkreise.

Braucht man in einem Stromkreise eine kleinere Spannung als die EMK eines vorhandenen Elementes E (Fig. 2), so schließt man dieses durch einen Widerstand AB von erheblicherem Betrage, der etwa als Draht von gleichem Querschnitte ausgespannt sei. Auf diesem „Gefällsdraht" beweglich sei der Gleitkontakt C. Durch beliebige Veränderung etwa der Entfernung AC kann zwischen A und C eine Spannungsdifferenz von jedem beliebigen Teilbetrage des zwischen A und B herrschenden Spannungsabfalles hergestellt werden. Zweigt man dann von A und C einen Stromkreis ab, so geht Strom in diesen mit dem Spannungsunterschied AC über, welcher also die EMK im abgezweigten Stromkreise darstellt. Unter diesem Spannungsunterschied findet Elektrizitätsbewegung statt in AC und ADC. Bietet die Strecke AC den Widerstand W_1 und ADC[1]) den Widerstand W_2, so ist $J_1 W_1 = J_2 W_2$, wo J_1 und J_2 die in AC und ADC herrschenden Stromstärken bedeuten. Ihre Summe ist gleich der im Stromkreise EAB vorhandenen.

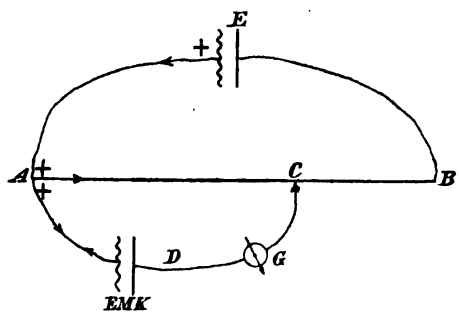


Fig. 2.

Will man aber in einem Stromkreise über eine höhere EMK verfügen, als sie ein einzelnes Element zu geben vermag, so schaltet man mehrere derselben so, daß immer z. B. der negative Pol des vorausgehenden mit dem positiven Pol des folgenden verbunden ist: man nennt dies Hintereinanderschaltung der Elemente (Fig. 3). Sind n solcher so geschaltet, so bilden sie gewissermaßen ein Element, dessen $\text{EMK}' = n \times$ der EMK des einzelnen ist, gerade wie eine Reihe treppenförmig übereinandergeschalteter, abgeschlossener Wasserbassins einer Druckhöhe entspricht, welche der Summe ihrer Einzeldruckhöhen gleich ist. Für die Klemmenspannung Kl' einer solchen Batterie gegenüber einem äußeren Stromkreise von gegebenem Widerstande W_a gilt aber

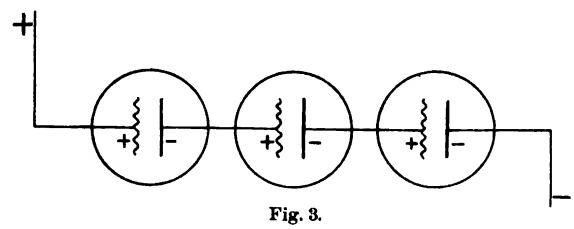


Fig. 3.

$$Kl' = n \cdot \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + nW_i},$$

[1]) Die in Fig. 2 in ADC eingezeichnete EMK und das Galvanometer G beziehen sich auf spätere Betrachtungen.

d. h. die Klemmenspannung einer Batterie von n hintereinandergeschalteten Elementen ist nur dann auch annähernd das n-fache der Klemmenspannung eines Elementes, wenn dessen innerer Widerstand klein ist gegenüber dem äußeren.

Man kann nun aber mehrere Elemente derselben Art auch „parallel" d. h. so schalten, daß alle negativen Pole unter sich und alle positiven Pole unter sich verbunden sind. Man nennt dies Nebeneinanderschaltung von Elementen (Fig. 4). Für die EMK im Stromkreise bedeutet dies offenbar keine Änderung gegenüber der Anwendung nur eines Elementes. Der praktische Nutzen solcher Schaltweise kann erst weiter unten dargetan werden (S. 43).

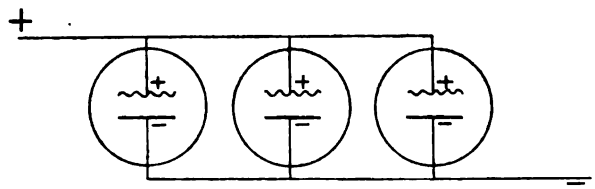


Fig. 4.

3. Die Maße für die elektrischen Größen.

Die in einem Stromkreise sich betätigende elektrische Energie kann, wie das vorangehende Kapitel gelehrt hat, quantitativ ermittelt werden, wenn man für diesen Stromkreis folgende Größen quantitativ bestimmen kann:

die Strommenge, bzw. die Stromstärke;
den Widerstand;
die elektromotorische Kraft oder die Spannung.

Von diesen drei Größen ist stets, wenn zwei von ihnen bekannt sind, nach dem Ohmschen Gesetz die dritte gegeben.

Um solche Größen zu bestimmen, muß man sie in gewissen Einheiten messen. Solche Einheiten sind im Verlauf langer und mühseliger experimenteller und theoretischer Arbeiten ermittelt, durch Übereinkunft festgelegt und mit den Namen berühmter Elektriker benannt worden.

Es ist hier nicht der Ort, die Wege, auf denen man zu diesen Einheiten gelangte,[1]) darzulegen; es muß genügen, die nunmehr festgelegten elektrischen Maßeinheiten in ihren praktisch benutzten Formen zu kennzeichnen.

Die Einheit der Strommenge, das Coulomb, ist diejenige Strommenge, welche 1,118 mg Silber[2]) aus einer Silbernitratlösung abzuscheiden vermag.

Da die Einheit der Zeit die Sekunde ist, und die auf die Zeit bezogene Strommenge die Stromstärke mißt, so ist die Einheit der Stromstärke, das Ampere, diejenige Stromstärke, bei welcher in 1 Sekunde 1 Coulomb den Stromkreis durchfließt. Der Ausdruck Amperestunde bedeutet, da hierbei eine Stromstärke wieder mit einer Zeit multipliziert wird, eine Strommenge, welche für 1 Stunde 1 Ampere oder auch für n Stunden $1/n$ Ampere liefert und offenbar = 3600 Coulomb ist.

Die Einheit des Widerstandes, das Ohm, ist gegeben durch den Widerstand eines Quecksilberfadens von 0° und von 106,3 cm Länge, dessen Masse 14,4521 g, dessen Querschnitt daher durchweg 1 qmm beträgt. Eine ältere, gelegentlich noch benutzte, von Werner v. Siemens angegebene Widerstandseinheit, das Siemens, unterscheidet sich vom Ohm nur dadurch, daß ihre Länge 100,0 cm beträgt, 1 Ohm also = 1,063 Siemens ist.

---

[1]) S. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, S. 1—13.

[2]) Die neueren sehr genauen Bestimmungen von Th. Richards und G. Heimrod (Zeitschr. phys. Ch. 41, 328 (1902) führen zu dem Wert 1,1175 mg Ag, woraus für $1F$ (s. unten S. 38) 96580 Coulombs folgt. Die Entscheidung über die Annahme dieses Wertes steht noch aus, deshalb ist hier noch der ältere Wert benutzt. Eine baldige Ordnung der Angelegenheit vonseiten der mit der Überwachung der Maßeinheiten Betrauten wäre erwünscht.

Die Spannung, welche in einem Leiter von 1 Ohm Widerstand die Stromstärke von 1 Ampere ergibt, gilt als Einheit der Spannung und heißt das Volt. Ein Element, dessen EMK genau 1 Volt beträgt, also das Volt in handlicher Form darstellt, erhält man, wenn man in ein kurzes Reagenzglas, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, zunächst etwas Quecksilber und darüber Quecksilberchlorür bringt, beides mit einer neutralen Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,409 bei 20° übergießt und in diese einen Zinkstab eintaucht, welcher in der Öffnung des Gläschens durch einen dicht schließenden Kork festgehalten wird.

Gewöhnlich braucht man als Normale zur Messung von Spannungen sogenannte Normalelemente, deren EMK zwar von der Einheit verschieden ist, aber bei jedesmal gleicher Herstellung der Elemente zuverlässig in genau dem gleichen, ein für allemal ermittelten Betrage wieder gewonnen und beliebige Zeit aufrecht erhalten werden kann. Als solche Elemente sind das aus dem Westonschen Element entwickelte Kadmiumelement und das Clarksche Element gebräuchlich. Zu ihrer Herstellung bedient man sich meist der sogenannten H-Rohre, wie sie Fig. 5 zeigt. Beim Kadmiumelement befindet sich auf dem Boden des einen Schenkels Quecksilber, welches den positiven Pol bildet. Es wird mit Quecksilberoxydulsulfat, das mit ein wenig Quecksilber verrieben ist, überschichtet. Der andere Schenkel erhält ein durch Auflösen von 1 Teil Kadmium in 9 Teilen Quecksilber erzeugtes Amalgam und wird im übrigen, gleich dem Zwischenrohr und dem nicht mit Hg_2SO_4 gefüllten oberen Teil des anderen Schenkels mit kristallisiertem Kadmiumsulfat ($3CdSO_4$, $8H_2O$) und mit gesättigter Kadmiumsulfatlösung beschickt, worauf beide Schenkel gut verschlossen werden. Die EMK dieses Kadmiumelementes ist an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu

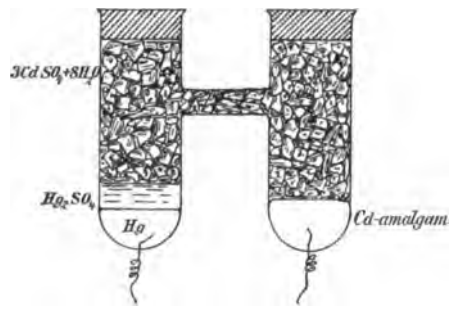


Fig. 5.

$$[1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2]\ \text{Volt}$$

festgestellt worden.[1])

Das Clark-Element unterscheidet sich hiervon dadurch, daß das Kadmium durchgehends durch Zink ersetzt ist, also am negativen Pol ein 10% Zn enthaltendes Amalgam mit festem Zinkvitriol ($ZnSO_4, 7H_2O$) bedeckt und als Füllung gesättigte Zinkvitriollösung angewandt wird. Die EMK dieses Elementes ist bis 39° zu

$$[1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2]\ \text{Volt}$$

bestimmt worden.[1]) Es wurde eher als das Kadmiumelement angewandt, wird aber in praktischer Hinsicht von diesem durch die sehr viel kleinere Veränderlichkeit seiner EMK mit der Temperatur übertroffen.

Für die elektrische Energie ist nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung die Einheit das Produkt 1 Volt × 1 Coulomb; man bezeichnet diese Einheit als das Joule. Rechnet man die Strommenge statt in Coulomb in Amperestunden, so gelangt man für die elektrische Energie zu einer 3600mal größeren Einheit, der Wattstunde, welches Maß sehr oft technisch verwendet wird.

Die durch die Betätigung elektrischer Energie zu erreichende Leistung ist um so größer, in je kürzerer Zeit die Arbeit des elektrischen Stromes vor sich

[1]) W. Jäger und K. Kahle, Wiedem. Ann. 65, 926—942 (1898); W. Jäger, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 485—493 (1902); E. Cohen, Zeitschr. phys. Ch. 34, 612 u. 621 (1900); Zeitschr. f. Elektroch. 8, 643 (1902); W. Jäger u. St. Lindeck, Zeitschr. phys. Ch. 35, 98—99 (1900); W. Jäger, Drud. Ann. 4, 123—136.

geht. Die auf die Zeiteinheit bezogene elektrische Arbeit, die elektrische Leistung, wird gemessen in Watt. Es ist also

$$1\ \text{Watt} = \frac{1\ \text{Volt} \times 1\ \text{Coulomb}}{1\ \text{Sekunde}} = 1\ \text{Volt} \times 1\ \text{Ampere}.$$

Technisch wird die Leistung der elektrischen Energie vielfach durch eine 1000mal so große Einheit, das Kilowatt, gemessen.

4. Die Beziehungen der elektrischen Energie zu anderen Energieformen.

Die elektrische Energie leistet Arbeit, indem sie in andere Energieformen übergeht. Es ist daher wichtig, die Beziehung der Einheit der elektrischen Energie zu den Einheiten zu kennen, in denen wir die Bewegungsenergie oder die Wärmeenergie messen.

Als Einheit der ersteren gilt das Erg, d. h. die Arbeit, welche die Einheit der Kraft, 1 Dyne, verrichtet, wenn sich ihr Angriffspunkt in ihrer Richtung um 1 cm verschiebt; als Einheit der Kraft, die Dyne bezeichnet man diejenige Kraft, welche der Masse von 1 g in 1 Sekunde die Geschwindigkeit von 1 cm/sec mitteilt. Für die Technik würde die so definierte, auf die Grundlagen unseres Maßsystems bezogene Einheit der Arbeit die gebräuchlichen Energiemengen in unbequem großen Zahlen angeben. Man benutzt daher hier das Meterkilogramm, d. h. die Arbeit, welche nötig ist, um 1 kg gegen die Erdanziehung 1 m zu heben. Da die Schwere in 1 Sek. einem ihr unterliegenden Körper auf unserem Planeten in unseren Breitengraden eine Geschwindigkeit von $981\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, so besteht obige Arbeit darin, der Kraft, welche 1000 g eine Geschwindigkeit von $981\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, auf dem Wege von 100 cm entgegen zu wirken, d. h. das Meterkilogramm ist

$$= 1000 \cdot 981 \cdot 100\ \text{Erg}.$$

Die Leistung, durch welche 75 kg in 1 Sek. 1 m gehoben werden, also von 75 Meterkilogramm in 1 Sekunde, heißt eine Pferdestärke.

Das Joule ist nun $= 10^7$ Erg festgesetzt worden; die Leistung von 1 Joule in einer Sekunde, das Watt, ist also

$$= \frac{10^7}{75 \cdot 981 \cdot 10^5}\ \text{Pferdestärke} = \frac{1}{736}\ \text{Pferdestärke},$$

d. h. 1 Pferdestärke $= 736$ Watt.

Die Einheit der Wärmeenergie ist die Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 g Wasser von 15^0 um 1^0 zu steigern vermag. Diese ist äquivalent gefunden worden der Arbeit, welche zu leisten ist, um 426 g 1 m zu heben, d. h. $= 426 \cdot 981 \cdot 100$ Erg.[1]) Daraus ergibt sich, daß

$$1\ \text{Joule} = 1\ \text{Volt} \times 1\ \text{Coulomb} = \frac{10^7}{426 \cdot 981 \cdot 100} = 0{,}239\ \text{cal ist},$$

oder 1 cal $= 4{,}19$ Joule. Dieser Wert ist auch durch den Versuch befriedigend bestätigt worden. Ein Stromkreis, in welchem die elektrische Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht, die elektrische Energie nur in Wärme übergeht, wird dazu in ein Kalorimeter gebracht, und die beim Verschwinden einer bestimmten Coulombzahl unter gegebener Spannung frei werdende Wärme wird unmittelbar gemessen; es ergab sich: 1 Volt $\times$ 1 Coulomb $= 0{,}236$ cal.

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 11 u. 12.

Mittels der Möglichkeit, elektrische Energie in Wärme zu verwandeln, kann man nun auch die eingangs aufgestellte, bisher als richtig nur angenommene Formel für die elektrische Energie $A = E \cdot B$ auf ihre Richtigkeit prüfen. Denn lassen wir einmal etwa die Elektrizitätsmenge B unter der Spannung E und dann die Elektrizitätsmenge $\frac{B}{2}$ unter der Spannung $2E$ verschwinden, so wird, wenn unsere Formel richtig ist, in beiden Fällen die gleiche Menge elektrischer Energie verschwinden, also die gleiche Wärmemenge frei werden. Wenn aber in der Formel der elektrischen Energie einer oder beide Faktoren einen von 1 verschiedenen Exponenten hätten, so könnte solche Gleichheit der Wärmeentwicklung in den gedachten Fällen nicht eintreten. Tatsächlich ist sie gefunden und damit die Formel für die elektrische Energie bestätigt worden.

Wenn durch Überwindung des Widerstandes W in einem Stromkreis elektrische Arbeit verschwindet und die Wärmemenge Q entsteht, so gilt, wenn B eine Elektrizitätsmenge und E die Spannung, unter der sie fließt, bedeutet,

$$E \cdot B = kQ,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Beziehen wir die Arbeit auf 1 Sekunde und nennen die Stromstärke J, so ist

$$E \cdot J = kQ',$$

wenn Q' die in der Sekunde entwickelte Wärme ist. Nach dem Ohmschen Gesetz ist $E = J \cdot W$, also

$$J^2 W = kQ',$$

d. h. die in der Zeiteinheit in einem Leiter durch Widerstandsüberwindung entwickelte Wärme ist proportional dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke. Dieses, nach seinem Entdecker als das Joulesche bezeichnete Gesetz ist experimentell bestätigt worden.

5. Das Messen der elektrischen Größen.[1])

(Bearbeitet von Dr. G. Brion.)

a) Allgemeines.

Bei fast allen Messungen elektrischer Größen kommt es in letzter Instanz auf eine Stromstärkemessung hinaus. Es sei im vorweg betont, daß auch die gebräuchlichen Spannungsmesser — bis auf sehr geringe, später zu besprechende Ausnahmen — Stromstärkemesser sind; dadurch, daß der Widerstand W des Instruments gegeben ist, entspricht nach dem Ohmschen Gesetz $J = \frac{E}{W}$ jeder Stromstärke J eine gewisse Spannung E; die Skala des Instruments ist dann für Spannungsmessungen direkt in Volt geteilt.

Zur Bestimmung der Stromstärke werden dessen elektromagnetische, chemische und Wärmewirkungen benutzt. Von den Elektrometern soll einstweilen abgesehen werden.

[1]) Literatur: Neben den betreffenden Kapiteln der Einführungsbücher in die Elektrotechnik seien als Spezialwerke u. a. genannt:
Gerard: Mesures Electriques, Gauthier-Villars, Paris 1901.
Kohlrausch: Kleiner Leitfaden der praktischen Physik, Teubner, Leipzig 1900.
Heydweiller; Hilfsbuch für die Ausführung elektr. Messungen, Barth, Leipzig 1892.
Niethammer: Elektrotechn. Praktikum, Enke, Stuttgart 1902.
Sehr wertvoll für die in der Technik benutzten Instrumente sind ferner die Druckschriften und Preisverzeichnisse der bedeutendsten Firmen.

Bei den elektromagnetischen Instrumenten handelt es sich um die mechanischen Wechselwirkungen von Stromleitern und Magneten. Bei der Tangentenbussole und deren Abarten ist der Stromleiter fest, der Magnet beweglich angeordnet. Die Weicheiseninstrumente unterscheiden sich hiervon nur dadurch, daß das bewegliche Eisenstück erst unter dem Einfluß des Stromes zu einem temporären Magneten wird. Bei den Drehspuleninstrumenten ist der Magnet fest und der Stromleiter beweglich. In diese Klasse reihen sich ferner die besonders bei Wechselstrommessungen wichtigen Stromdynamometer ein; hier wirkt eine feste stromdurchflossene Spule auf eine bewegliche. Sobald man die Äquivalenz von Stromleitern und Magneten annimmt, ist die Eingliederung in diese Klasse von Instrumenten klar.

Von den auf Wärmewirkungen beruhenden Instrumenten kommen technisch bis jetzt nur die Hitzdrahtinstrumente in Betracht. Hier wird die durch JOULEsche Wärme erfolgte Längenausdehnung eines Drahtes zur Strommessung benutzt. Je größer der Strom, um so größer ist die Erwärmung und die Ausdehnung.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes benutzt man mehr zu indirekten Strommessungen; mit Hilfe des bekannten elektrochemischen Äquivalentes von Silber oder Kupfer (s. u. S. 40) wird die Strommenge in Coulomb gemessen, welche während einer bestimmten Zeit durch den Zersetzungsapparat hindurchgegangen ist; hieraus läßt sich mit Hilfe der beobachteten Zeit des Stromdurchgangs die mittlere Stromstärke berechnen. Seitdem es technisch zuverlässige Instrumente gibt, welche außerdem von der Reichsanstalt in Charlottenburg geprüft werden können, hat die Kontrolle mit dem Silber- und Kupfercoulometer sehr an Bedeutung verloren. Sie soll deshalb hier nicht näher besprochen werden; es sei nur bemerkt, daß EDISON nach diesem Prinzip seine Coulombzähler gebaut hat, und daß neuerdings ähnliche Apparate auf den Markt gebracht worden sind.

b) Die zur Stromstärkemessung dienenden Instrumente.

I. Meßinstrumente nach elektromagnetischem Prinzip.

1. Stromdurchflossene Spule fest, Magnet beweglich (Tangentenboussole). Es ist dies der älteste und zugleich der Normalapparat. Zur Strommessung ist nur die Kenntnis des magnetischen Feldes[1]), des Radius des Stromkreises und des Ausschlagswinkels notwendig. Das Prinzip ist folgendes: (s. Fig. 6, welche als horizontaler Schnitt zu denken ist; die Stelle, an welcher der von unten kommende Strom die Schnittebene schneidet, ist, wie allgemein üblich, mit einem Punkt, die entgegengesetzte mit einem Kreuz bezeichnet. Ferner geben die gestrichelten Linien die Richtung des magnetischen Feldes an).

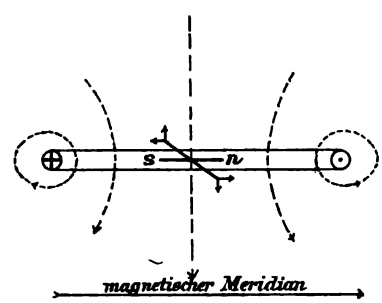


Fig. 6.

Eine stromdurchflossene, kreisförmige Windung befindet sich im magnetischen Meridian. Im Mittelpunkt des Kreises ist eine Magnetnadel aufgehängt, welche der stromdurchflossene Leiter in die Richtung seines eigenen Feldes, d. h. senk-

[1]) Unter einem magnetischen Felde versteht man den Raum, innerhalb dessen wirkliche magnetische Wirkungen auftreten. Die Richtung des Feldes an einer beliebigen Stelle dieses Raumes ist gegeben durch die Richtung des Nordpols einer an diese Stelle gebrachten nach jeder Richtung frei schwingenden kleinen Magnetnadel.

recht zum Meridian zu stellen sucht. Die Nadel wird unter der Einwirkung dieser beiden Kräfte eine Mittelstellung einnehmen, die um so mehr vom Meridian abweicht, je stärker der Strom ist. Wegen der Schwierigkeit in der Bestimmung der Stärke des Erdfeldes und wegen deren Veränderlichkeit wird die Tangentenbussole kaum anders als zu streng wissenschaftlichen Messungen benutzt, zumal jetzt, wo durch Reichsgesetz die Einheit der Stromstärke durch die in der Zeiteinheit abgeschiedene Menge Silber bestimmt ist. Das Instrument mußte aber doch an dieser Stelle besprochen werden, da man es durch gewisse Änderungen zum feinsten Stromreagenz ausgebildet hat, welches man besitzt.

Bei den nach diesem Prinzip gebauten Spiegelgalvanometern sind nämlich zur Erhöhung der Empfindlichkeit viel mehr Windungen angeordnet, die möglichst dicht von beiden Seiten den Magneten umschließen, da die Wirkung mit wachsender Entfernung des Stromleiters vom Magneten sehr schnell abnimmt. Zur Dämpfung der Schwingungen des Magneten ist derselbe fast immer von einem Kupferblock umgeben, in welchem bei seiner Bewegung Wirbelströme erzeugt werden. Den Widerstand der Spulen nimmt man zweckmäßig von derselben Größenordnung wie den des äußeren Stromkreises. Um deshalb dasselbe Instrument für die verschiedensten Zwecke benutzen zu können, sind die Spulen auswechselbar angeordnet. Der Vorteil dieser Instrumente liegt in ihrer äußersten Empfindlichkeit, besonders bei künstlicher Schwächung des äußeren Magnetfeldes, welches die Direktionskraft gibt. Mittel zu dessen Schwächung liegen entweder in der Astasierung der Magnete oder auch in deren Umhüllung mit einem Schutzring aus weichem Eisen, wodurch das Feld im Innern des Ringes geschwächt wird. Ein Nachteil liegt in der Veränderlichkeit des Erdfeldes infolge von Erdströmen elektrischer Bahnen, Dynamos, benachbarter Starkstromleitungen usw. Die mit mechanischen Erschütterungen verbundenen Unannehmlichkeiten sind durch die Juliussche Aufhängung sehr verringert worden.[1])

Als technisches Instrument hat sich das in diese Klasse gehörige Torsionsgalvanometer von Siemens und Halske lange Zeit gut bewährt. Die indirekte Ablesung, die Unmöglichkeit der Ausbildung als Schalttafelinstrument, die geringe Dämpfung und die Unzuverlässigkeit haben dazu geführt, von dieser Art von technischen Apparaten abzusehen.

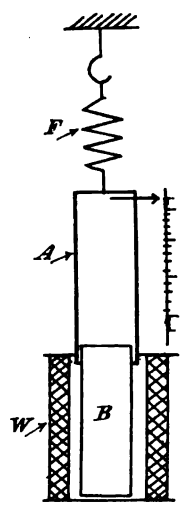


Fig. 7.

2. Weicheiseninstrumente. Bei den Weicheiseninstrumenten wird unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ein irgendwie geformtes, bewegliches Stück aus weichem Eisen temporär magnetisiert; es erhält infolge der Wechselwirkung von Stromleitern und Magneten eine lineare oder Drehbewegung, welche auf einen Zeiger übertragen wird, der sich vor einer Skala bewegt. Je größer der Strom, um so größer ist auch die Magnetisierung und die mechanische Wirkung. Falls als Direktionskraft die Schwerkraft benutzt wird, müssen die Instrumente vertikal aufgestellt werden. Die Apparate sind billig, haben aber verschiedene Nachteile: einmal spielt die magnetische Remanenz eine Rolle, weshalb die Angaben nicht ganz eindeutig sind; sodann ist die Skala in den unteren Partien gedrängt. Bis vor kurzem war auch bei den meisten Typen die Dämpfung eine schlechte. In Fig. 7 ist die Konstruktion von Fr. Kohlrausch schematisch dargestellt. Ein eiserner Hohlzylinder A wird von der stromdurchflossenen Spule W angezogen; als Direktionskraft dient die Feder F, als Dämpfung der Zylinder B, über den sich der Hohlzylinder A mit sehr geringem Luftraum aufschiebt. Ein Nachteil des Instrumentes bestand früher darin, daß es genau

[1]) Zeitschr. für Instrumentenkunde 1896, Sept.

vertikal aufgestellt sein mußte, da sonst zwischen Eisenröhre *A* und Zylinder *B* Reibung eintrat. Bei neueren Konstruktionen ist dieser Übelstand behoben. Fig. 8 zeigt die Ausführung von SIEMENS & HALSKE. Die Eisenscheibe *A* erhält durch die stromdurchflossene Spule *W* eine Drehbewegung. Als Dämpfung wirkt ein Kolben, der sich mit geringem Spielraum in einer unten verschlossenen, quadrantförmigen Röhre bewegt.

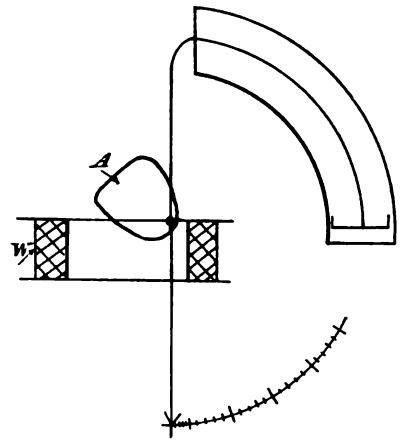


Fig. 8.

3. Die Drehspulengalvanometer, früher DEPREZ-D'ARSONVAL- oder auch WESTON-Instrumente genannt, haben die Weicheiseninstrumente fast vollständig verdrängt, besonders da, wo es sich ausschließlich um Gleichstrommessungen handelt. Es bewegt sich eine stromdurchflossene Spule in dem Feld eines permanenten Magneten, dessen Konstanz durch guten magnetischen Schluß und jahrelange Untersuchungen gewährleistet ist. Zur besseren Konzentrierung des Magnetfeldes ist konzentrisch zu den Polschuhen des Magneten ein Weicheisenzylinder fest angebracht, um den sich koaxial die Spule bewegt (Fig. 9 und 10).[1]) Das Feld ist radial und homogen in dem Luftraum zwischen Polschuh und Eisenkern. Das elektromagnetische Drehmoment ist gegeben durch das Produkt: Konstante

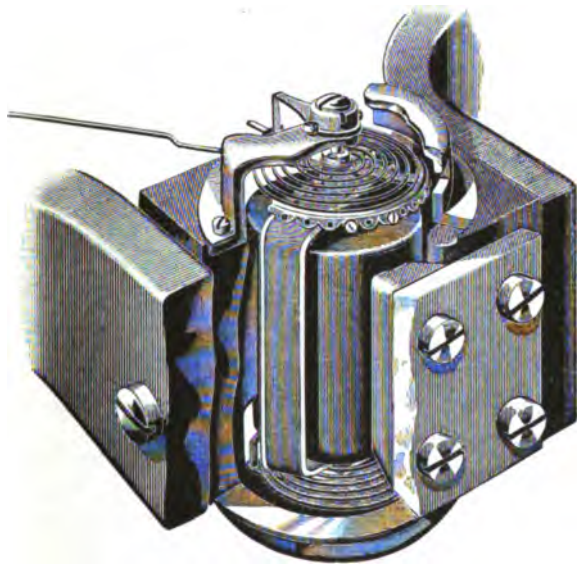


Fig. 9.

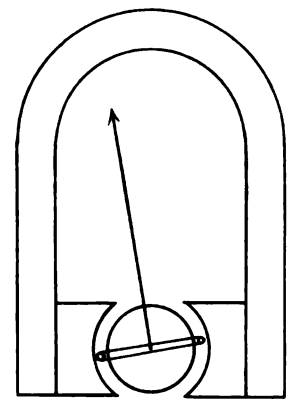


Fig. 10.

mal Feldstärke mal Stromstärke. Da das Feld annähernd in dem ganzen Luftraum dieselbe Stärke hat, so ist das Drehmoment der beweglichen Spule der Stromstärke proportional. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, ist die Direktionskraft durch eine Feder gegeben, deren Torsionswinkel ebenfalls proportional dem Drehmoment ist; wir erhalten somit eine lineare, d. h. gleichmäßig geteilte Skala.

[1]) Fig. 9 ist einem Weston-Katalog entnommen.

Die Vorteile liegen einmal hierin, weshalb das Instrument schon bei kleinen Ausschlägen benutzt werden kann, sodann im geringen Energieverbrauch, in der weitgehenden Unabhängigkeit von benachbarten Feldern und in der vorzüglichen Dämpfung. Als Spiegelinstrument (siehe Fig. 11) ist der Apparat schon früher bekannt gewesen, und zwar in größerem Maßstab zuerst in der Form, welche CARPENTIER in Paris nach Angaben von DEPREZ und D'ARSONVAL gewählt hat. Der größte Vorteil gegenüber dem entsprechenden Galvanometer mit beweglichen Stahlmagneten liegt in der Unabhängigkeit von fremden Feldern. Die Instrumente sind aber nicht ganz so empfindlich wie die früher besprochenen: ferner muß die Skala geeicht werden.[1])

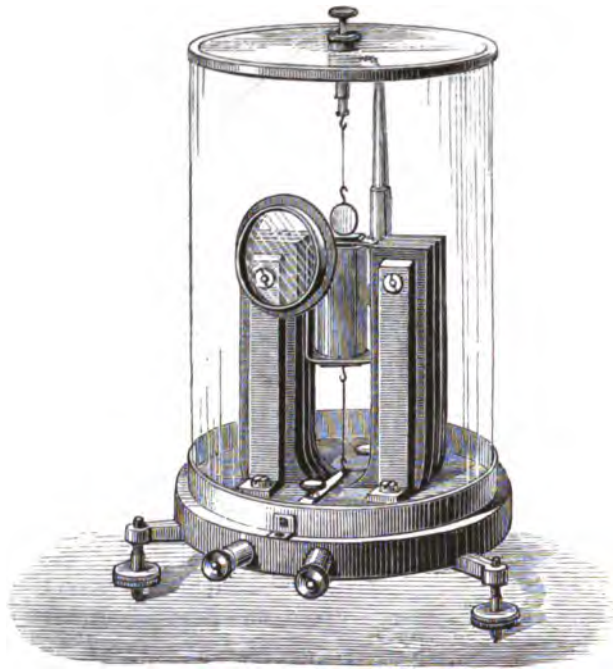


Fig. 11.

II. Meßinstrumente, welche auf Wärmewirkungen des elektrischen Stromes beruhen.

Die ersten brauchbaren Apparate dieser Gattung wurden von CARDEW angegeben; hierbei wurde die infolge der Erwärmung erfolgte Längenausdehnung eines stromdurchflossenen Drahtes gemessen: wegen der geringen Ausdehnung waren aber sehr lange Drähte notwendig. Die Firma HARTMANN und BRAUN, Frankfurt-Bockenheim, änderte deshalb das Instrument nach folgender Richtung (s. Fig. 12).

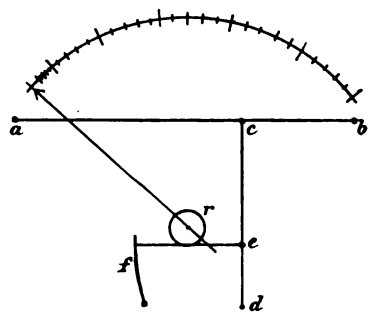


Fig. 12.

Der Strom fließt durch den Platin-Silberdraht ab, senkrecht dazu ist ein Messingdraht cd angebracht, von dem seinerseits ein Kokonfaden in e abzweigt; dieser geht über eine Rolle r, an welcher der Zeiger des Instrumentes befestigt ist, zu einer Feder f. Wird der Draht vom Strom durchflossen, so haben wir ungefähr die in Fig. 13 dargestellten, wohl ohne weiteres verständlichen Verhältnisse. Zur Dämpfung dient eine mit der beweglichen Rolle r

[1]) Das Prinzip der Drehspulengalvanometer findet sich auch bei dem neuen „Saitengalvanometer" von W. EINTHOVEN wieder, wo die Spule durch dünne Metallsaite oder einen versilberten Quarzfaden ersetzt ist, deren seitliche Verschiebung gemessen wird. Vgl. Drud. Ann. 12, 1059 (1903).

verbundene Aluminiumscheibe, die sich zwischen den Polen eines Stahlmagneten bewegt.

Als Nachteil dieser Instrumente wäre zu erwähnen, daß sich die physikalischen Eigenschaften des Drahtes nach Überanstrengung ändern, weshalb die Angaben nicht ganz eindeutig sind, ferner daß der Energieverbrauch ziemlich hoch und die Skala am Anfang gedrängt ist. Andererseits ist das Instrument von fremden Feldern vollständig unabhängig und ohne weiteres für Gleich- und Wechselstrom brauchbar; außerdem hat es wegen seiner Trägheit einen ruhigen Stand auch bei schwankender Stromstärke.

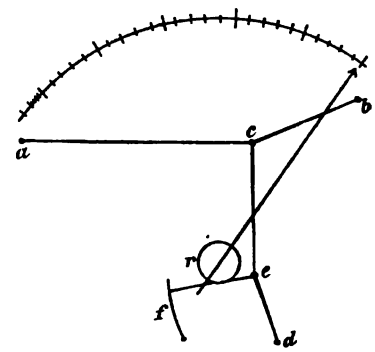


Fig. 13.

c) Messungen stärkerer Ströme.

Die beschriebenen Instrumente eignen sich zum großen Teil nur zur Messung schwacher Ströme. Bei Drehspulen- und Hitzdrahtinstrumenten handelt es sich um solche von höchstens wenigen Zehnteln Ampere. Will man größere Ströme hiermit messen, so benutzt man Nebenschlüsse, früher oft Shunts genannt, welche einen sehr geringen Widerstand W_1 im Verhältnis zum Instrumentenwiderstand W_2 haben. Nach den Gesetzen von OHM und KIRCHHOFF ist

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{W_2}{W_1} \quad \text{und} \quad J = J_1 + J_2$$

(Fig. 14). Im allgemeinen ist das Instrument nach der Größe des Gesamtstromes J geeicht. Als ein besonderer Vorteil dieser Anordnung bei Schalttafeln ist zu erwähnen, daß man die dicken Kabel nicht bis ans Instrument zu führen braucht, wodurch auch die Beeinflussung durch die mitunter sehr starken Felder verschwindet, welche von den stromdurchflossenen Leitern herrühren. Für Laboratoriumszwecke ist es oft empfehlenswert, zu einem Strommesser eine große Anzahl verschieden dimensionierter Nebenschlüsse zu benutzen, so daß man mit einem einzigen Instrument über einen sehr großen Meßbereich verfügt. Die Nebenschlüsse müssen derart beschaffen sein, daß sie den Normalstrom durchlassen, ohne eine zu hohe Temperaturerhöhung zu erfahren, oder den eigenen Widerstand zu ändern; dafür muß auch der Temperaturkoeffizient des eigentlichen Strommessers möglichst gering sein. Nun ist man bei vielen Instrumenten, z. B. den Drehspuleninstrumenten, gezwungen, für die stromdurchflossene Spule Kupfer zu nehmen; Kupfer hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; deshalb muß man der Spule einen Widerstand vorschalten, der einen möglichst geringen Temperaturkoeffizienten hat, und der mindestens vier- bis fünfmal so groß als der Kupferwiderstand ist. Hierzu nimmt man zweckmäßig Kupfer-Nickellegierungen.

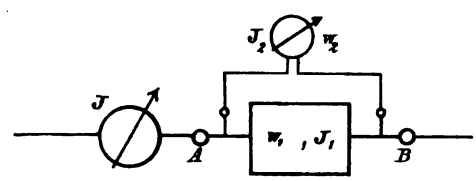


Fig. 14.

d) Messung von Spannungen.

Eigentlich haben wir es bei der soeben besprochenen Anordnung (Fig. 14) mit einer Spannungsmessung zu tun. Wir messen den Strom J_2, der infolge der Potentialdifferenz E zwischen A und B durch den Strommesser vom Widerstand

W_2 hindurchgeht. So mißt jeder Strommesser die Spannung zwischen seinen Klemmen, vorausgesetzt, daß sein Widerstand konstant ist. In derselben Weise führt man stets die Messung der Spannung zwischen zwei Punkten eines Stromkreises mittels des Voltmeters aus. Der einzige Unterschied zwischen der Einrichtung eines Spannungs- und eines Strommessers besteht darin, daß, wenn ein Instrument als Spannungsmesser benutzt wird, die Skala direkt diese Potentialdifferenz E in Volt anzeigt. Nach dem OHMschen Gesetz ist nämlich $J_2 = \frac{E}{W_2}$; ist W_2, der Widerstand des Instruments, gegeben, so gehört, wie schon oben betont, zu jedem das Instrument durchfließenden Strom J_2 eine gewisse Spannung E an den Klemmen. Man kann also die Apparate genau so gut nach Volt wie nach Ampere eichen.

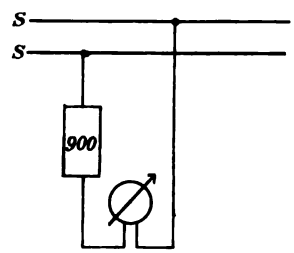


Fig. 15.

Will man höhere Spannungen messen, so muß man entsprechend den Widerstand des Instrumentes vergrößern oder einen Vorschaltwiderstand benutzen. So möge in Fig. 15 die Spannung zwischen den Sammelschienen SS 100 Volt betragen; der Spannungsmesser von 100 Ohm Eigenwiderstand zeige aber nur bis 10 Volt. Die Messung ist ohne weiteres zu erledigen, wenn ein Widerstand von 900 Ohm vorgeschaltet wird. Will man für ein bestimmtes Intervall über eine größere Meßgenauigkeit verfügen, so gibt man der Feder einen Vorspann, bzw. man unterdrückt den Nullpunkt (Fig. 16). Ist die zu messende Spannung E und der Widerstand des Voltmeters einschl. Vorschaltwiderstand W, so ist nach dem JOULEschen Gesetz der Leistungsverbrauch des Instrumentes $\frac{E^2}{W}$: d. h. man gibt den Spannungsmessern einen großen Widerstand, um einen geringen Energieverbrauch zu erhalten.

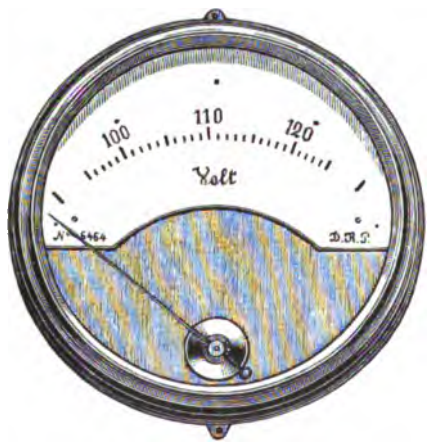


Fig. 16.

Genau so wie bei Starkstrominstrumenten der Nebenschluß oft nicht mit eingebaut ist, verhält es sich mit dem Vorschaltwiderstand der Spannungsmesser. Für höhere Spannungen von etlichen 100 Volt an werden sie fast stets gesondert geliefert. Durch Vorschalten von größeren und kleineren Widerständen vor das Instrument kann man wie bei den Strommessern verschiedene Meßbereiche herstellen.

Als eine Klasse von Spannungsmessern für sich sind die Elektrometer zu betrachten. Das Kapillarelektrometer wird eingehend an anderer Stelle behandelt. Beim Quadrantelektrometer (Fig. 17) wird eine bewegliche metallische Scheibe mittels einer kleinen Batterie, deren anderer Pol geerdet ist, auf ein hohes Potential gebracht. Die zwei Quadrantenpaare werden direkt mit den Punkten A und B verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll. Falls diese Spannung gering ist im Verhältnis zur Spannung der Nadel gegen Erde, so ist der Ausschlag der Nadel direkt proportional dieser Potentialdifferenz AB. Sollen höhere Spannungen gemessen werden, so benutzt man eine andere Schaltung. Auf die Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit dem Elektrometer soll hier nicht näher eingegangen werden.[1]) Die erstmalige Ein-

[1]) HALLWACHS, Wiedem. Ann. 55, 170 (1895).

stellung des Instrumentes ist nicht ganz einfach, von kriechenden Ladungen der Isolationsteile muß man auch frei sein. Als Hauptunterschied von den früheren Methoden muß hervorgehoben werden, daß hier, abgesehen von dem Moment der Ladung der Quadranten nach dem Einschalten, bei guter Isolation kein Dauerstrom entnommen wird, während bei den früheren Instrumenten der Ausschlag eine Folge des den Apparat durchfließenden Stromes war. Die Elektrometer eignen sich also in gewissen Fällen vorzüglich zur Vergleichung und Messung von elektromotorischen Kräften. Denn da fast kein Strom entnommen wird, fällt auch der Ohmsche Spannungsabfall in der Stromquelle selbst fort, und wird außerdem eine eventuelle Empfindlichkeit der Stromquelle gegen Stromentnahme unschädlich gemacht.

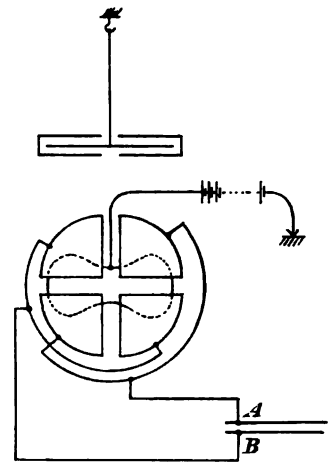


Fig. 17.

Die zweite Methode, direkt EMK zu messen, besteht in der Kompensation, deren Prinzip zuerst von POGGENDORFF angegeben wurde und im folgendem besteht: In einem Meßdraht AB (Fig. 2) fließt Strom von der Stromquelle E und erzeugt ein Spannungsgefälle, welches größer sein muß als die zu untersuchende EMK. Zweigt man zwischen A und dem Gleitkontakt C einen Zweigstrom $ADGC$ ab und schaltet diesem die zu messende EMK entgegen, so bleibt ein in diesen Zweigstromkreis als Nullinstrument eingeschaltetes Galvanometer G stromlos, wenn der Spannungsabfall von A bis C in AB gerade der gegengeschalteten EMK gleich ist, sie kompensiert. Herrscht zwischen A und B eine etwa durch ein Voltmeter gemessene Spannung e, so ergibt sich diejenige e_1 zwischen A und C nach $e : e_1 = AB : AC$, und $e_1 =$ EMK. Andererseits kann man zunächst für ein Normalelement und dann für die gesuchte EMK die kompensierende Spannung suchen; die EMK der beiden Elemente verhalten sich dann offenbar wie die Drahtlängen, zwischen denen die für sie kompensierenden Spannungen abgezweigt wurden.

Diese Methode ist aus dem Grunde so wichtig, weil die Eichung von Strom- und Spannungsmessern allgemein hiernach vorgenommen wird. Es sind sehr sinnreiche Apparate gebaut worden, welche es gestatten, in kurzer Zeit die gesuchte Größe mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Solche Apparate sind von OTTO WOLFF-Berlin, HARTMANN & BRAUN-Frankfurt, Dr. FRANKE-Hannover, SIEMENS & HALSKE-Berlin u. a. auf den Markt gekommen. Wir werden uns hier darauf beschränken, die Hauptschaltungen an der Hand der einfachsten Anordnungen zu besprechen, bei denen das Kompensationsverfahren zur Eichung von Meßinstrumenten dient.

e) Eichung von Meßinstrumenten.

1. Eichung von Spannungsmessern (Fig. 18). Eine Batterie wird über einen Regulierwiderstand W mit einem Meßdraht MN verbunden, von dessen Enden der zu untersuchende Spannungsmesser abgezweigt ist. Andererseits wird ein zweiter Stromkreis durch ein Normalelement e, ein Galvanometer G und zwei verschiebbare Punkte C und D des Meßdrahtes gebildet. Ist die Spannung E_{CD} zwischen C und D

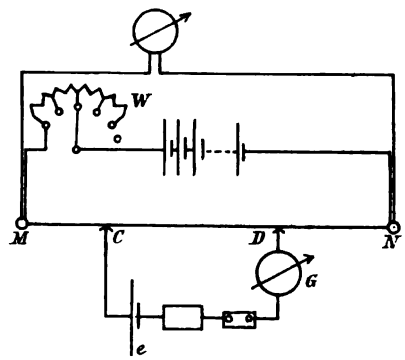


Fig. 18.

gleich der EMK des Elementes e, so fließt durch das Galvanometer G kein Strom. Also $E_{CD} = e$; nun ist

$$\frac{E_{CD}}{E_{MN}} = \frac{W_{CD}}{W_{MN}} \quad \text{oder} \quad E_{MN} = e \cdot \frac{W_{MN}}{W_{CD}}.$$

Wenn also e, W_{MN} und W_{CD} bekannt sind, so läßt sich hieraus E_{MN} bestimmen. Durch Variieren von W wird die Spannung E_{MN} geändert und das Instrument geeicht.

Bei allen Messungen mit Normalelementen ist darauf zu achten, daß dieselben nicht überanstrengt werden, weshalb man stets zuerst mit dem in der Fig. 19 angedeuteten Vorschaltwiderstand arbeitet, welcher nachher kurz geschlossen wird.

2. Eichung von Strommessern (Fig. 19). Der Strommesser für J wird mit einem Regulierwiderstand R, einem Element und dem Normalwiderstand W_N in

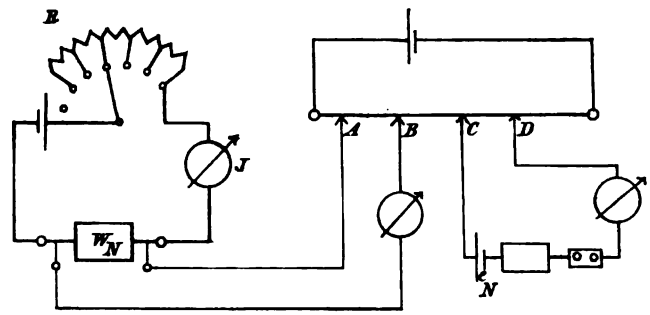


Fig. 19.

einen Stromkreis geschaltet; von den Klemmen des Normalwiderstandes geht man über ein Galvanometer zu zwei Punkten A und B eines Meßdrahtes. Dieser ist in einen anderen Stromkreis eingeschaltet. Wenn man den Schleifkontakt A oder B oder beide so legt, daß der Ausschlag am Galvanometer verschwindet, dann ist $E_N = J \cdot W_N = E_{AB}$; E_N bedeutet hierbei die Spannung am Normalwiderstand, J den durch diesen Stromkreis fließenden Strom; also $J = \frac{E_{AB}}{W_N}$: die Spannung zwischen AB wird dadurch ermittelt, daß man ein Normalelement von bekannter EMK $= e_N$ an den Meßdraht anlegt und so lange die Schleifkontakte C und D verschiebt, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet; da beide Operationen nacheinander auf demselben Meßdraht ausgeführt werden, dient natürlich hierzu dasselbe Galvanometer; dann ist $E_{CD} = e_N$, aber

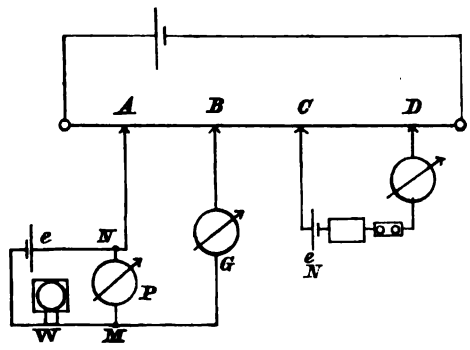


Fig. 20.

$$\frac{E_{AB}}{E_{CD}} = \frac{W_{AB}}{W_{CD}}$$

oder

$$E_{AB} = e_N \cdot \frac{W_{AB}}{W_{CD}} = J \cdot W_N,$$

woraus J zu ermitteln ist.

Nach diesem Prinzip kann die Messung geringer Spannungen — etwa unter 2 Volt — erfolgen. In Fig. 20 bedeutet e eine Hilfs-EMK, W einen in weiten Grenzen variablen Regulierwiderstand, P den zu eichenden Spannungsmesser. Verbinde die Klemmen M und N des Spannungsmessers P unter Zwischenschaltung des Galvanometers G mit

A und B und variiere die Stellung der Schleifkontakte A und B so lange, bis das Galvanometer G keinen Strom anzeigt; dann ist $E_{MN} = E_{AB}$; die Spannung zwischen A und B wird wie oben mit Hilfe des Normalelementes e_N bestimmt.

Durch Änderung von W kann jede beliebige Spannung an den Klemmen M und N des Spannungsmessers hergestellt und dadurch das Instrument geeicht werden.

Zu bemerken wäre noch, daß bei den meisten technischen Ausführungen solcher Arbeitsweisen der Meßdraht durch einen Spulenwiderstand ersetzt ist, wodurch am Prinzip nichts geändert wird.

f) Messung von Widerständen.

I. Widerstandsmessung von festen Körpern.

1. Mit der Wheatstoneschen Brückenkombination (Fig. 21). Man bilde zwei parallele Stromkreise: einmal einen bekannten Widerstand ADB, häufig in Gestalt eines Meßdrahtes, sodann ebenfalls einen bekannten, variablen Widerstand AC und den unbekannten Widerstand x hintereinander. Verbinde den Punkt C und D durch ein Galvanometer, verschiebe den Schleifkontakt D auf AB und ändere den Widerstand AC so lange, bis das Galvanometer in der Brücke zwischen C und D nicht mehr ausschlägt: der Strom in CD ist dann Null, und C und D sind auf demselben Potential. Es ist dann auch der Strom in AD gleich dem Strom in DB und der Strom in AC gleich dem Strom in CB, also

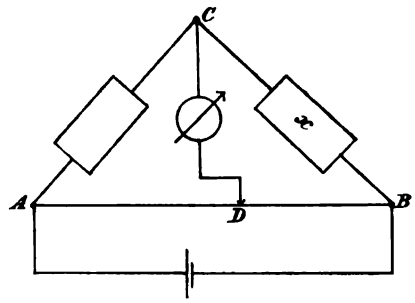


Fig. 21.

$$\frac{E_{AD}}{E_{DB}} = \frac{W_{AD}}{W_{DB}}; \quad \frac{E_{AC}}{E_{CB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}.$$

Es sind aber $E_{AD} = E_{AC}$ und $E_{DB} = E_{CB}$, da C und D dasselbe Potential haben; also ist auch $\frac{W_{AD}}{W_{DB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}$; da sich ferner in einem homogenen Drahte die Widerstände wie die Längen l verhalten, so ist endlich: $\frac{W_{AC}}{x} = \frac{l_{AD}}{l_{BD}}$.

Nach diesem Prinzip sind auch transportable Instrumente gebaut worden. Die kleine Batterie in Gestalt von Trockenelementen ist meist in den Apparaten enthalten, der Meßdraht durch zwei Gruppen von Widerständen von je 1, 10, 100 Ohm ersetzt.

Bei ganz kleinen Widerständen muß man die Methode wegen des Widerstandes der Zuführungsdrähte modifizieren. Einfacher kommt man hierbei zum Ziel, wenn man eine der zwei folgenden Methoden anwendet:

2. Vergleich mit einem bekannten Widerstand. Man bringt den bekannten und den unbekannten Widerstand in einen Stromkreis und legt einen geeigneten Spannungsmesser, dessen Widerstand sehr groß sein muß im Vergleich zu den zu untersuchenden Widerständen, einmal an die Klemmen des bekannten, sodann an die des unbekannten Widerstandes. Die beiden Widerstände verhalten sich wie die an den Klemmen beobachteten Spannungen.

3. Widerstandsmessung durch Strom- und Spannungsmessung. Hier wird durch einen Strommesser die Stromstärke bestimmt, die durch den fraglichen Widerstand hindurchgeht, und zugleich die Spannung an dessen Klemmen gemessen; der Widerstand ist nach dem Ohmschen Gesetze gleich $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}}$.

Man muß sich vorsehen, die Übergangswiderstände nicht mit zu messen, weshalb man die Spannung von separaten Klemmen abnimmt; will man z. B. den Ankerwiderstand einer Dynamo messen, so darf man nicht den Spannungsmesser an die Bürsten anlegen, da sonst der Widerstand von Anker plus Bürsten gemessen würde, sondern man muß direkt die Spannung am Kollektor abnehmen.

Die Methoden 2. und 3. eignen sich zu Widerstandsmessungen während des Betriebes, wenn an den betreffenden Stellen keine EMK vorhanden sind.

Bei sämtlichen Widerstandsmessungen ist die Temperatur des zu untersuchenden Körpers zu bestimmen, da der Temperaturkoeffizient der meisten Metalle in der Gegend von 0,4% liegt, bei Temperaturschwankungen von 10° der Widerstand sich also um ca. 4% ändert.

II. Widerstand von Elektrolyten.

Hier lassen sich wegen der durch den Stromdurchgang erzeugten Polarisation der Elektroden die früheren Methoden nicht mehr anwenden. Die Schwierigkeit läßt sich durch eine Abänderung der Brückenmethode aufheben, worauf später näher einzugehen ist.

III. Meßwiderstände.

Um die Möglichkeit zu haben, auf einfache Weise die verschiedensten Widerstände herzustellen, vereinigt man eine größere Anzahl von Vielfachen der Widerstandseinheit zu einem Apparat, der früher allgemein als Rheostat bezeichnet wurde. Die Gruppierung erfolgt in der Regel wie bei einem Gewichtssatz, etwa 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 Ohm usw., so daß jede Zwischenstufe zwischen 1 Ohm und der Summe der Teilwiderstände hergestellt werden kann. Daneben sind auch Dekadenwiderstände gebräuchlich, welche vielfach als Kurbelwiderstände gebaut werden; hier sind z. B. 10×1 Ohm, 10×10 Ohm usw. vorhanden. Letztere Widerstände haben u. a. den Vorteil einfacherer Ablesung.

Als Reichsanstaltwiderstände kommen ferner Widerstände in den Handel, wie sie zuerst von der Reichsanstalt konstruiert wurden und auch auf Wunsch von ihr geprüft werden. Sie sind sehr konstant, von der Temperatur in weiten Grenzen so gut wie unabhängig, zeigen geringe thermoelektrische Kräfte an den Lötstellen und werden wenig oxydiert.

Will man sich selbst Meßwiderstände herstellen, so kann man sie entweder bifilar[1]) rollen oder nach FEUSSNER unifilar auf eine dünne Mikanitplatte aufwickeln; letztere Anordnung hat den Vorteil einer besseren Wärmeabfuhr. Als Drahtmaterial hat sich Manganin gut bewährt.

Mehr zu Belastungs- als zu präzisen Meßzwecken wickelt man den Draht zu Spiralen auf und stellt dieselben vertikal, damit die Ventilation eine gute wird.

Eine solidere Ausführung erhält man beim Aufwickeln des Drahtes auf einen mit Rillen versehenen, innen hohlen Porzellanzylinder, welcher der Ventilation halber ebenfalls senkrecht aufzustellen ist. Wird der Zylinder in ein Wasserbad getaucht, und ist die Wasserzirkulation genügend, so können weit beträchtlichere Energiemengen darin vertilgt werden, ohne daß ein Durchschmelzen des Drahtes zu befürchten wäre. Für noch stärkere Ströme benutzt man Metallbänder und breite Metallbleche, die vielfach mit Quer- oder Längswellung versehen sind.

---

[1]) Bei der bifilaren Wicklung knickt man den isolierten Draht in der Mitte, legt ihn zu einem doppelten Draht zusammen und wickelt ihn mit der Mitte anfangend so auf, daß stets beide Drähte nebeneinander zu liegen kommen.

g) Leistungszeiger und -zähler.

Die elektrische Leistung, welche in irgend einem Apparate, seien es Glühlampen, Akkumulatoren, Elektromotoren, elektrolytische Zellen, verbraucht wird, ist gegeben durch das Produkt: Nutzstrom × Spannung an den Klemmen des Apparates.

Die Leistung kann auch direkt durch eine einzige Messung, mittels eines sogen. Wattmeters oder Leistungsmessers gemessen werden; diese Instrumente haben sich in der Gleichstromtechnik nicht eingebürgert. Dagegen spielen die von den Leistungszeigern abgeleiteten Apparate, die Zähler der elektrischen Arbeit — oft Wattstundenzähler[1]) genannt — eine sehr wichtige Rolle. Auf die verschiedenen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden. Daneben gibt es andere Zähler, sogenannte Amperestunden- oder Coulombzähler[1]), welche nicht die entnommene Arbeit sondern nur die Strommenge in Coulomb messen, ähnlich wie die weiter unten zu beschreibenden Coulometer (Voltameter).

6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstromes.[2])

(Bearbeitet von Dr. G. Brion.)

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes kommen im wesentlichen die galvanischen Elemente, die Thermosäulen und die Dynamomaschinen in Betracht. Von den galvanischen Elementen — sowohl den Primärelementen wie den Akkumulatoren — wird an anderer Stelle ausführlicher gesprochen.

Zunächst mögen hier kurz die Thermosäulen behandelt werden, die sich für Ströme von etlichen Ampere und wenigen Volt bewährt haben.

a) Thermosäulen.

Zwei Metallstücke sind mit je einem ihrer Enden zusammengelötet, während die freien Enden auf irgend eine Weise zu einem Stromkreis verbunden werden. Sobald die Lötstelle und die freien Enden, etwa durch Erhitzen der Lötstelle, verschiedene Temperatur besitzen, entsteht eine EMK im Stromkreis, deren Richtung und Größe von den absoluten Temperaturen, den Temperaturdifferenzen der Lötstelle gegen die freien Enden und von der Art der benutzten Metalle selbst abhängig ist. Von den vielen Ausführungen hat sich bis jetzt in Deutsch-

---

[1]) Näheres hierüber: Königswerter: Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler, Jänecke, Hannover 1903 und Zacharias: Elektrische Verbrauchsmesser der Neuzeit, Knapp, Halle 1901.

[2]) Literatur (von der Spezialfachliteratur soll ganz abgesehen werden):

S. Thompson: Die Dynamomaschinen, 2 Bände, 6. Aufl. 1900; breite, leicht faßliche und eingehende Beschreibung.

G. Kapp: Die Dynamomaschinen, 4. Aufl. 1903 und Erhard: Einführung in die Elektrotechnik, 2. Aufl., Leipzig, Barth 1903; in beiden Werken ist die Darstellung sehr gedrängt.

Das Gesamtgebiet vom elementar-physikalischen Standpunkte aus behandelt in äußerst klarer Weise Graetz: Die Elektrizität und ihre Anwendungen, 11. Aufl. 1904, ebenso in E. Cohen, Elektr. Ströme, Leipzig 1897, Hirzel.

Aus der großen Masse der in letzter Zeit stark angewachsenen mehr populären Literatur seien genannt:

Holzt: Die Schule des Elektrotechnikers, 3 Bände, 1896/1903, Leipzig.

Rühlmann: Grundzüge der Elektrotechnik, 2. Aufl. 1901, Leiner, Leipzig.

Stöckhardt: Elektrotechnik, 1901, Veit, Leipzig.

Schmidt: Experimental-Vorlesungen über Elektrotechnik, Knapp, Halle.

land die Gülcher-Säule am meisten bewährt (Fig. 22). Die Nickelelektrode (*A*) ist als Brenner ausgebildet. Der elektrische Zusammenhang mit der aus einer Antimonlegierung (*B*) bestehenden anderen Elektrode wird durch Klauen (*C*) und einen gußeisernen Zylinder (*D*) hergestellt.

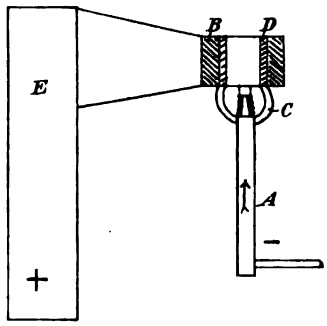


Fig. 22.

Die Verbindung mit dem nächsten Element geschieht durch eine Kupferplatte *E*, welche der besseren Abkühlung halber eine sehr große Oberfläche besitzt. Eine größere Anzahl solcher Elemente sind zu einer Thermosäule hintereinander geschaltet. Dabei sind die Brenner in zwei parallelen Reihen angeordnet und erhalten ihr nach BUNSENS Prinzip mit Luft gemischtes Brenngas aus einem gemeinsamen horizontal gestellten Gasrohr. Durch den Brenner wird die an der Flamme befindliche Lötstelle auf eine hohe Temperatur gebracht, während die zu den Nachbarelementen führenden Teile des Brenners und der Antimonlegierung Zimmertemperatur besitzen. Die erzeugte EMK eines einzelnen Elementes beträgt nur wenige Zentivolt. Eine Säule von 50—60 Elementen gibt also immerhin 2,5—3,0 Volt. Der Hauptvorteil der Thermosäule liegt in ihrer steten Bereitschaft, während die Energieausbeute eine höchst mangelhafte ist, weshalb sie nur für kleine Energiemengen in Frage kommt.

So rechnet man ca. 35 Wattstunden pro Kubikmeter Gas, während bei Dynamos, die von Gasmotoren von wenigen PS angetrieben werden, über 1000 Wattstunden durch dieselbe Gasmenge erzeugt werden.

b) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen.

In den meisten Fällen, wo man stärkere Ströme von annähernd konstanter Spannung braucht, werden Dynamomaschinen benutzt, zu deren Wirkungsweisen wir nunmehr übergehen wollen.

Das Grundprinzip ist folgendes: Bewegt sich ein metallischer Leiter von der Länge l cm in einem magnetischen Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$ mit der Geschwindigkeit v $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so daß Leiter, Feld- und Bewegungsrichtung rechtwinklig zueinander stehen, so wird im Leiter eine EMK induziert: $E = l \cdot v \cdot \mathfrak{H} \times 10^{-8}$ Volt. Falls der Leiter sich nicht senkrecht zur Ebene bewegt, die durch die Richtung des Leiters und des Feldes gegeben ist, so kommt für die Erzeugung der EMK nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dieser Ebene in Betracht.

Die Richtung der EMK, als welche diejenige des von ihr erzeugten positiven Stromes verstanden ist, hängt von der Bewegungs- und von der Feldrichtung ab, derartig, daß sie umgekehrt wird, wenn eine der beiden Größen das Vorzeichen ändert.

Man kann statt eines einzelnen Leiters eine geschlossene Stromschleife betrachten; das Induktionsgesetz formuliert sich in diesem Falle folgendermaßen:

Die in einem geschlossenen Stromkreis induzierte, momentane EMK ist gleich der Windungszahl N des Stromkreises, multipliziert mit der in der Zeiteinheit erfolgten Änderung $\frac{d\Phi}{dt}$ des von der Schleife umschlossenen Kraftflusses Φ, mathematisch ausgedrückt ist $E = N \cdot \frac{d\Phi}{dt}$. Schaut man in der Richtung des magnetischen Feldes auf die Schleife, so entsteht eine EMK im Sinne des Uhrzeigers, wenn bei der Bewegung eine Verminderung des Kraftflusses, gegen den Sinn des Uhrzeigers, wenn eine Vermehrung des Kraftflusses auftritt. Letztere Darstellung erfordert eine Erklärung des Wortes Kraftfluß. Ein magnetisches Feld

kann durch Kraftlinien dargestellt werden: die Stärke $\mathfrak{H}$ des Feldes wird — sobald wir vom Eisen selbst absehen — an jeder Stelle durch die Anzahl der Kraftlinien pro Quadratzentimeter, die Richtung des Feldes durch die Richtung der Kraftlinien gekennzeichnet. Als Kraftfluß bezeichnet man die Gesamtzahl der durch eine Fläche hindurchgehenden Kraftlinien. Mathematisch ausgedrückt ist der Kraftfluß gleich einer Kraftliniendichte multipliziert mit einer Fläche. Die Einheit der Feldstärke wird durch eine Kraftlinie pro Quadratzentimeter dargestellt.

Beide Anschauungen, sowohl die von der Bewegung von Leitern im Magnetfeld wie die von der Änderung des Gesamtkraftflusses, sind gleichwertig und lassen sich vorteilhaft auf die Betrachtung der Vorgänge in Dynamomaschinen anwenden; bald eignet sich die eine, bald die andere Vorstellung besser.

Zur Erzeugung einer großen EMK braucht man also ein starkes Feld, eine große Geschwindigkeit und einen langen Leiter, bzw. eine große Anzahl hintereinander geschalteter Leiter. Um ein Bild von der Größenordnung der dabei in Frage kommenden Dimensionen zu geben sei erwähnt daß $\mathfrak{H}$ in der Gegend von 5000 bis 10000 liegt, während die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus rund 0,2 beträgt, die Umfangsgeschwindigkeit bei mittelgroßen Maschinen 15 bis 20 $\frac{\text{m}}{\text{sec}}$, oft sogar mehr, und l, die wirksame Länge des Leiters, zwischen 5 und 50 cm. Bei Dynamos, welche durch Dampfturbinen angetrieben werden, wird man in bezug auf v und l noch erheblich höhere Werte finden.

Die Anzahl der hintereinander geschalteten Drähte schwankt je nach der erforderlichen Spannung der Größenordnung nach, weshalb nähere Angaben nicht angebracht sind.

Die von dieser EMK erzeugte Stromstärke hängt nach dem Ohmschen Gesetz von der im Kreis herrschenden Gegen-EMK E und dem Gesamtwiderstand W ab: $J = \frac{\text{EMK} - E}{W}$. Andererseits ist die maximale Stromstärke, welche eine Maschine zu liefern vermag, bedingt durch den Spannungsabfall in der Maschine selbst infolge ihres Ohmschen Widerstandes, durch die Erwärmung des Ankers[1]) und das Funken an den Bürsten, wovon später die Rede sein wird.

c) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschine.

Zur Erzeugung eines starken Magnetfeldes benutzt man ausschließlich Elektromagnete, d. h. Eisenkörper, welche durch eine sie umgebende, stromführende Wicklung zu sehr kräftigen temporären Magneten werden. Um das magnetische Feld möglichst dahin zu konzentrieren, wo man es hin haben will, wo die Ankerdrähte zur Erzeugung der gewünschten EMKK sich bewegen, hat man ihm gewisse Formen gegeben. So zeigt Fig. 23 das schematische Bild einer modernen Form, wie sie von vielen Firmen gebaut wird. Hierin bedeuten N und S die Pole

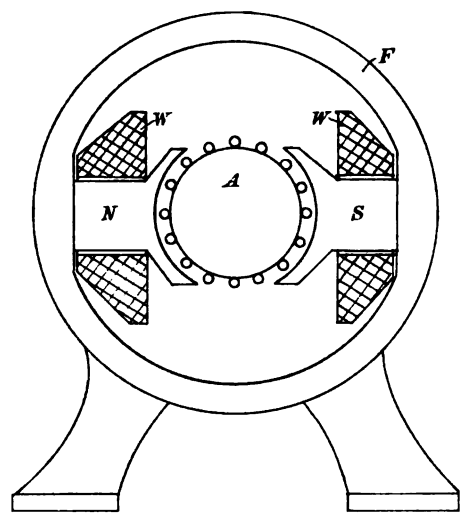


Fig. 23.

[1]) Anker ist bei elektrischen Maschinen derjenige Teil, in welchem durch die Einwirkungen eines magnetischen Feldes EMKK erzeugt werden.

des Feldmagneten, F das ringförmige Joch, W die Erregerwicklung. Die Drähte, in welchen die EMKK erzeugt werden sollen, sind in irgend welcher Weise auf den Anker A befestigt. Derselbe besteht auch aus Eisen, um das magnetische Feld noch mehr zu verstärken. Er ist jedoch nicht massiv sondern aus einzelnen ringförmigen, zusammengepreßten Blechen gebaut, da in ihm durch seine Bewegung genau so wie in den Kupferleitern EMKK erzeugt werden; die bei einem massiven Eisenkern entstandenen Ströme hätten eine unzulässige Erwärmung des Ankers und einen ganz unnötigen Energieverlust zur Folge; dadurch daß der Ankerkörper aus Blechen besteht, die voneinander elektrisch isoliert sind, werden die Ströme lokalisiert, und die Erwärmung bleibt gering. Diese im Eisen selbst entstehenden Ströme wurden früher oft als Foucault- und werden jetzt allgemein als Wirbelströme bezeichnet.

d) Erzeugung der EMK im Anker.

Wir müssen nunmehr untersuchen, auf welche Weise die EMKK erzeugt werden, und betrachten zu diesem Zweck den Ringanker (Fig. 24). Derselbe besteht aus ringförmigen Blechen, um welche eine in sich geschlossene Wicklung herumgelegt ist. Der Kraftfluß im Luftraum zwischen Feldmagnet und Anker sowie im Anker selbst ist in der Figur durch schwache bzw. gestrichelte Linien eingezeichnet.

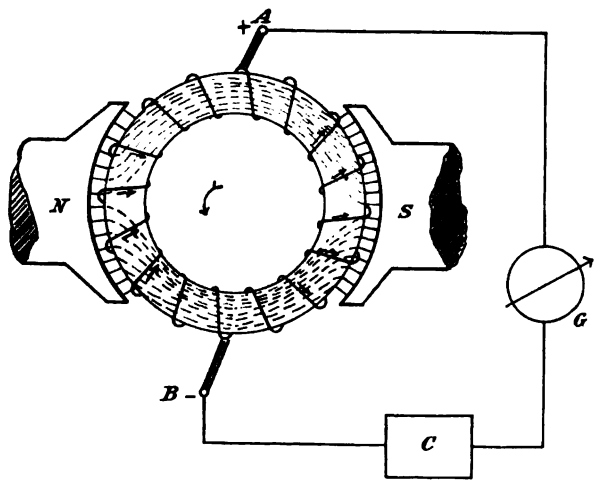


Fig. 24.

Nach der zweiten Fassung des Induktionsgesetzes sehen wir, daß bei der Bewegung des Ankers in der eingezeichneten Richtung in den Spulen eine EMK entsteht, welche von unten nach oben gerichtet ist; nur diejenigen, welche ungefähr senkrecht zur Verbindungslinie der Pole liegen, tragen zur Erzeugung der Gesamt-EMK nicht bei, weil in diesen Spulen die momentane Änderung des Kraftflusses gleich Null ist. Wird auf irgend eine Weise bei A und B ein Anschluß hergestellt, und ein äußerer Stromkreis durch Einschalten eines Belastungswiderstandes C und eines Strommessers G gebildet, wie in Fig. 24 angedeutet, so entsteht ein elektrischer Strom. Wir haben denselben Fall wie den von zwei gleichen, parallel geschalteten Elementen I und II (s. Fig. 25), indem die Spulen links das eine Element I, die Spulen rechts das andere Element II repräsentieren. Ist zwischen A und B in den Elementen keine andere leitende Verbindung vorhanden, so fließt

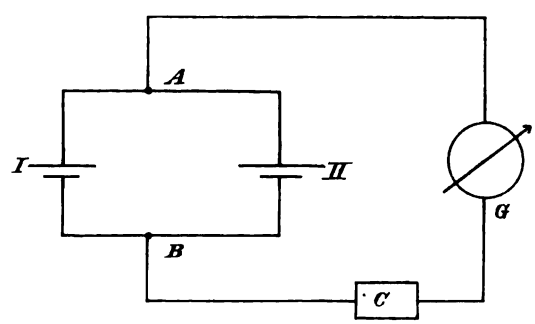


Fig. 25.

durch die zwei Elemente kein Strom, solange die beiden Elemente gleiche EMK besitzen: wird aber der äußere Stromkreis geschlossen, so fließt durch jedes die Hälfte des Gesamtstromes des äußeren Stromkreises.

Nun muß bei der Dynamo die Abnahmestelle AB ihre Lage im Raum unverändert beibehalten, trotz der Bewegung des Ankers. Dies wird durch den sogenannten Kollektor oder Kommutator und die Bürsten erreicht; der Kollektor besteht aus einer Anzahl voneinander isolierter Kupferlamellen L, die von einer gußeisernen Büchse zusammengefaßt werden und einen Zylinder bilden, welcher auf der Dynamowelle befestigt ist. Von jeder Ankerspule (s. Fig. 26) geht ein Draht nach einer solchen Kupferlamelle, gegen welche die Bürsten A und B aus Kupfer oder Kohle schleifen; letztere vermitteln den Stromübergang in den äußeren Stromkreis.

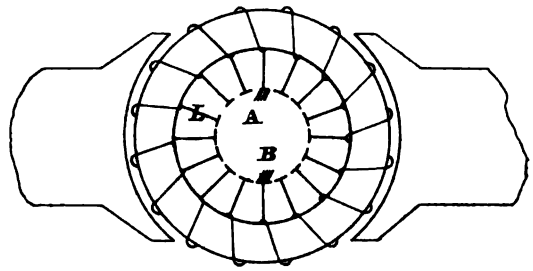


Fig. 26.

Bei dem Trommelanker von v. HEFNER-ALTENECK (Fig. 27) befinden sich die Ankerdrähte nur auf der äußeren Peripherie des Ankers. Dreht sich hierbei der Anker in der Pfeilrichtung, so entsteht in den Ankerdrähten auf der rechten Seite der Figur eine EMK, welche von hinten nach vorn gerichtet ist; in der Figur ist dies durch einen Punkt im Zentrum des angedeuteten Drahtes bezeichnet; in den Drähten auf der linken Seite, dem N-Pol gegenüber, wird eine EMK in entgegengesetzter Richtung induziert, was durch ein eingezeichnetes Kreuz angedeutet ist. In den Drähten, die momentan ungefähr senkrecht zur Verbindungslinie der Pole stehen, wird, weil hier die Bewegungsrichtung mit der Feldrichtung zusammenfällt, keine nennenswerte EMK erzeugt. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, diese EMKK zu sammeln, so daß man in dem äußeren Stromkreis eine EMK von einigermaßen gleichbleibender Stärke erhält, was man genau so wie beim Ringanker durch den Kollektor erreicht. Hier fallen jedoch die Verbindungen wesentlich komplizierter aus, und hierauf soll nur kurz an der Hand von Fig. 28 eingegangen werden. Die modernen Maschinen wickelt man beinahe ausschließlich als Trommelanker. Die Drähte befinden sich in zwei Lagen auf dem Anker und sind der besseren Übersicht halber in der Figur nummeriert. Vom Kollektorsegment a geht eine Verbindungslinie nach Draht *1*, auf der hinteren Stirnfläche ist *1* mit *2* verbunden, auf der vorderen ist *2* mit Segment b verbunden; von b geht weiter eine Drahtverbindung nach *3*, auf der hinteren Stirnfläche ist *3* mit *4* verbunden usw. Auch hier erhalten wir eine geschlossene Wicklung und kommen auf den Anfangs-

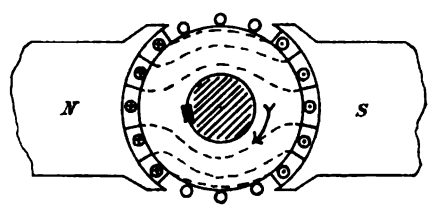


Fig. 27.

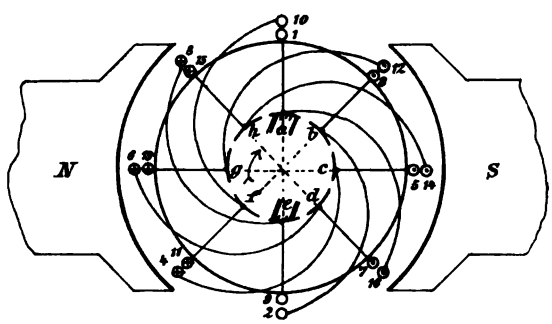


Fig. 28.

draht *1* zurück. Legen wir die Bürsten an die Kollektorsegmente *a* und *e* an, so geht der eine Zweigstrom von *a* über *1, 2, 3, 4, 5, 7, 8* nach *e*, der andere über *16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9* ebenfalls von *a* nach *e*; wie ersichtlich addieren sich in den zwei Stromkreisen die einzelnen EMKK, so daß bei *a* ein + Pol, bei *e* ein — Pol entsteht.

e) Mehrpolige Maschinen.

Für größere Leistungen werden die Maschinen mehrpolig gebaut; am Prinzip wird hierbei wenig geändert; wesentlich anders fällt nur die Ankerwicklung aus: je nach der Wicklung addieren sich nämlich die EMKK, wodurch man größere Spannungen erhält, oder die Ankerdrähte liegen teilweise parallel zueinander, wodurch man größere Ströme aus der Maschine entnehmen kann. Auf die einzelnen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden.

f) Spannungsschwankungen.

Auf einen Punkt ist aber aufmerksam zu machen: trotz gleichmäßiger Wicklung und Winkelgeschwindigkeit erhält man nie eine ganz konstante Spannung: dieselbe pulsiert etwas auf und ab; die Größe der Ungleichförmigkeit hängt von der Anzahl der Ankerspulen und der Kollektorlamellen ab; immerhin liegt bei den meisten Maschinen die Größe der Schwankung weit unter 1% der Gesamtspannung; für elektrolytische Maschinen von sehr geringer Spannung sind naturgemäß die Schwankungen verhältnismäßig größer.

g) Entstehung des Magnetfeldes.

In der Anfangszeit des Dynamobaues benutzte man zur Erzeugung des Magnetfeldes permanente Magnete oder schickte in die Erregerwicklung den Strom einer magnetisch-elektrischen Maschine. Es ist das Verdienst von Werner v. Siemens, gezeigt zu haben, daß die Maschinen selbst ihren Erregerstrom liefern können, dank dem Umstand, daß immer etwas Magnetismus im Eisen vorhanden ist. Hier soll nur die Nebenschlußmaschine behandelt werden, da sie allein bei elektrolytischen Arbeiten in Frage kommt. Bei diesem Maschinentypus besteht die Erregung aus vielen Windungen dünnen Drahtes, welche direkt von den Bürsten abgezweigt sind.

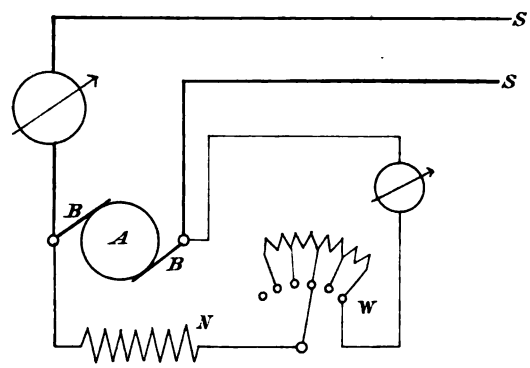


Fig. 29.

Wird die Maschine gedreht, so entsteht infolge des remanenten Magnetismus eine geringe EMK, welche auf die Erregerwicklung wirkend, einen Strom hervorruft, der den ursprünglichen Magnetismus zu verstärken sucht, falls die Maschine in Ordnung ist. Infolge dieses stärkeren Magnetismus wird die EMK größer, daher der Erregerstrom größer usw., die EMK steigt infolgedessen bis zu einem Grenzwert, der gegeben ist durch den Widerstand der Erregerwicklung und die Größe des Magnetismus, den die Maschine überhaupt erzeugen kann.

Die folgenden Figuren sollen die Sache erläutern. In Fig. 29 ist eine Nebenschlußmaschine schematisch dargestellt:

A bedeutet die Dynamo mit dem Kollektor,
BB sind die Bürsten,

SS die Sammelschienen, von denen aus der Strom in den Nutzstromkreis abgenommen wird,

N ist die Erregerwicklung, welche von den Bürsten abgezweigt ist, also im Nebenschluß zum äußeren Stromkreis liegt,

W ist der variable Vorschaltwiderstand im Nebenschluß und der Widerstand des Nebenschlusses selbst.

Sobald die Maschine läuft, entsteht in den Ankerdrähten infolge des remanenten Magnetismus eine, wenn auch geringe, EMK. Ist der Nebenschlußkreis geschlossen, so sind zwei Fälle möglich, die nebenbei skizziert sind (Fig. 30 und 31). Die Bewegungsrichtung und die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten sollen in beiden Fällen dieselben sein; dagegen mag der remanente Magnetismus die entgegengesetzte Richtung haben. Die in den Ankerdrähten erzeugten EMKK werden im Fall Fig. 30 an der oberen Bürste einen + Pol, an der unteren einen — Pol hervorrufen. In Fig. 31 ist die Polrichtung die umgekehrte. Fließt nun durch die Erregerwicklung ein Strom, so wird er in beiden Fällen die vorhandene Polarität unterstützen.

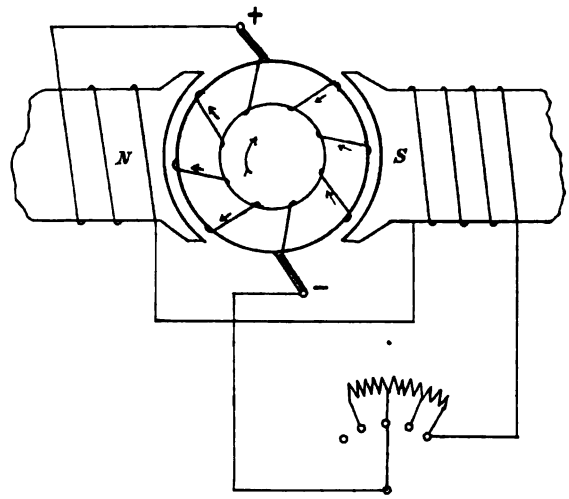


Fig. 30.

Hat sich also durch irgend einen Unfall die Maschine magnetisch umpolarisiert, so wird sie auch elektrisch umpolarisiert. Dies ist aber in den meisten Fällen wegen der polarisierten Instrumente, der Ladung der Akkumulatoren, der angeschalteten elektrolytischen Zellen usw. sehr unangenehm. Bei Maschinen für kleinere Stromstärken kann man sich zur Not durch Umtausch der Anschlußdrähte an den Verbrauchsstellen helfen. Es bleibt dagegen bei großen Maschinen nichts weiter übrig, als sie wieder frisch zu magnetisieren. Zu diesem Zweck hebt man sämtliche Bürsten vom Anker ab und schickt von außen womöglich einen Strom von ähnlicher Spannung, wie sie die Maschine im Betrieb liefert, in den Nebenschluß hinein, man muß sich allerdings vergewissern, daß hierdurch der Magnetismus im ursprünglichen Sinn wieder erzeugt wird, was man am besten mittels einer Magnetnadel erkennt, die man vor einen Pol der Maschine hält, oder auch mittels eines polarisierten Strommessers.

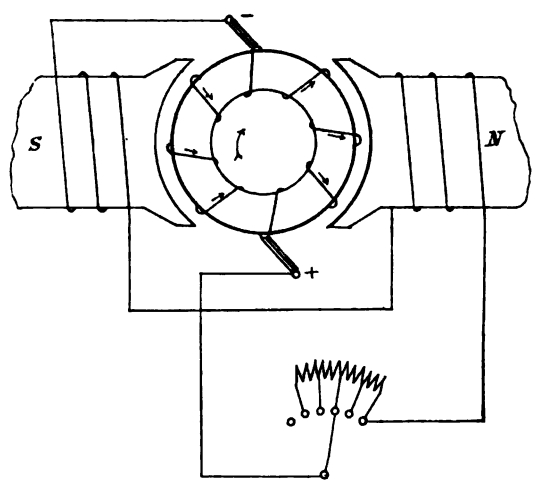


Fig. 31.

Es sei noch bemerkt, daß für den am häufigsten vorkommenden Fall, wo Maschinen parallel auf ein Netz arbeiten, der Nebenschluß zweckmäßig vom Netz

und nicht von der Maschine abgezweigt wird (Fig. 32), hierdurch ist die Umpolarisierung so gut wie ausgeschlossen.

Es ist aus der Skizze (Fig. 30 u. 31) leicht zu ersehen, daß, wenn die Bewegungsrichtung oder die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten umgekehrt wird, die Maschine sich nicht selbst erregen kann, da alsdann der Strom im Nebenschluß den remanenten Magnetismus nicht unterstützt, sondern ihm entgegenarbeitet; da jedoch die Bewegungsrichtung der Dynamo im allgemeinen gegeben, und die Drahtverbindungen von der Dynamofabrik hergestellt werden, so sind diese Punkte im allgemeinen ein für allemal bestimmt.

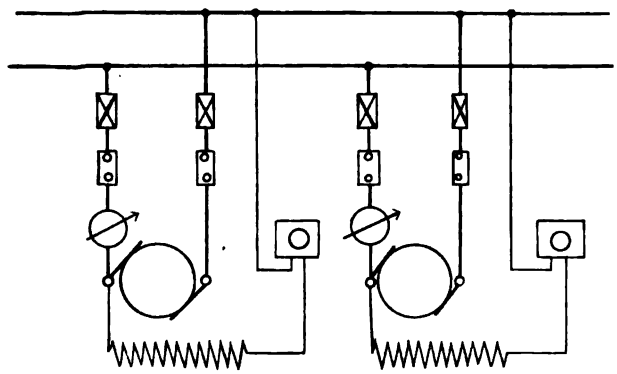


Fig. 32.

Als allgemeine Regel ist noch festzuhalten, daß der Nebenschlußkreis nach Möglichkeit stets geschlossen bleiben soll, da die im Feldmagneten einer größeren Dynamo aufgespeicherte magnetische Energie sehr groß ist: bei der plötzlichen Unterbrechung des Stromkreises wird dieselbe frei und macht sich in der unangenehmsten Weise durch Verbrennen der Kontaktstellen, Durchschlagen der Wicklung, heftige Schläge und Brandwunden bemerkbar.

h) Wirkung des Ankerstromes.

Der Vorschaltwiderstand W im Nebenschluß dient dazu, den Erregerstrom und hiermit auch die Spannung an den Klemmen der Maschine innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Liefert nämlich die Maschine Strom von der Stärke J, so wird im Anker ein Spannungsabfall $(J+i)\,W_a$ eintreten, wo W_a der Widerstand im Anker und i der Nebenschlußstrom ist. Es wird also die Spannung E gleich sein der erzeugten EMK minus $(J+i)\,W_a$; um diesen Spannungsabfall wett zu machen, muß man den Vorschaltwiderstand W verkleinern; dadurch wird i, ferner der Magnetismus und die EMK größer.[1])

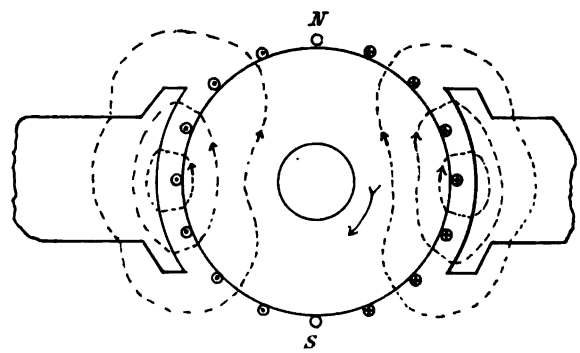


Fig. 33.

Der Strom im Anker hat aber noch eine andere Folge: er wirkt genau so magnetisierend wie der Erregerstrom, nur steht das Feld, welches er zu erzeugen sucht, ungefähr senkrecht auf dem ursprünglichen Felde (s. Fig. 33). Das wirklich auftretende Feld ist die Resultierende beider, es erscheint deshalb verzerrt; eine Folge hiervon würde Funkenbildung

[1]) Je größer der Ankerstrom, um so größer ist der Spannungsabfall; um so größer muß infolgedessen der Strom i, bzw. um so kleiner der Vorschaltwiderstand W genommen werden, damit die Klemmenspannung dieselbe bleibt wie bei Leerlauf.

am Kollektor sein, wenn die Bürsten an derselben Stelle verblieben wie bei Leerlauf. Man ist gezwungen, sie in der Bewegungsrichtung etwas zu verschieben, wodurch eine weitere Verminderung der EMK eintritt. Bei modernen Maschinen ist allerdings der Winkel sehr klein und durch einen Strich an der Bürstenbrille meist markiert; in anderen Fällen befindet sich eine besondere Vorrichtung, um diese sogenannte Ankerreaktion aufzuheben.

i) Verluste in den Dynamomaschinen.

Wie bei jeder anderen Maschine wird ein Teil der dem Generator zugeführten Energie in der Dynamo selbst vernichtet. Die Verluste bestehen aus mechanischer Reibung, Joulescher Wärme und magnetischer Arbeit. Reibungsverluste treten auf durch die Bewegung der Zapfen in den Lagern, durch die Reibung der feststehenden Bürsten gegen den Kollektor und durch die Reibung der mitgerissenen Luft. Die magnetischen Verluste haben ihren Hauptgrund darin, daß eine gewisse Arbeit verbraucht wird, um die Ankerbleche umzumagnetisieren. Die Joulesche Wärme ist eine Folge des Ohmschen Widerstandes der Erregerwicklung und des Ankers und ist in der Zeiteinheit gleich $i^2 W + (i + J)^2 W_a$. Als Wirkungsgrad, d. h. das Verhältnis der von der Dynamo abgegebenen zur aufgenommenen Energie, kann man bei Vollast für Maschinen von etlichen PS rund 80%, bei solchen von 100 PS rund 90%, bei solchen von 500 PS bis gegen 95% rechnen. Bei geringerer Belastung sinkt der Wirkungsgrad etwas wie bei allen anderen Maschinen.

Infolge dieser Verluste erwärmt sich die Dynamo im Betrieb; die zulässige Temperaturzunahme über die Temperatur des umgebenden Raumes beträgt nach den Normalien für die Verwertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Transformatoren (herausgegeben vom Verband Deutscher Elektrotechniker) im allgemeinen 50°. Sie ist bei größeren Maschinen oft erheblich geringer. Bei elektrolytischen Maschinen mit starken Stromabnehmern wird die Kollektortemperatur oft auf 60° Übertemperatur steigen.

k) Schalttafeln.

Um konstatieren zu können, mit welcher Stromstärke die Maschine läuft, ob die Spannung richtig ist, um die nötigen Schaltungen vorzunehmen usw., benutzt

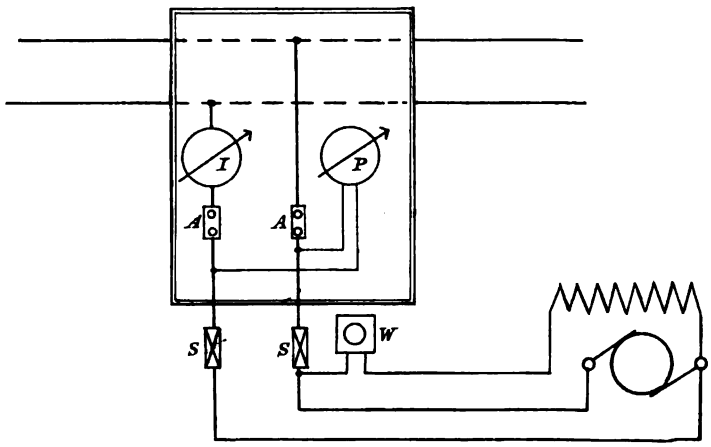


Fig. 34.

man ein Zwischenglied zwischen Dynamo und Abnehmer in Form einer Schalttafel, worauf noch verschiedene andere Apparate, z. B. der Nebenschlußregulator und die Sicherungen, Platz finden. Fig. 34 gibt die einfachste Form einer Schalt-

tafel, welche zweckmäßig aus Schiefer oder noch besser aus Marmor besteht, falls keine chemischen Bedenken dagegen sprechen. Der Rahmen ist in der Figur durch Doppelstriche angedeutet, um anzugeben, daß die Sicherungen SS und der Nebenschlußregulator W besser unten, die Sicherungen sogar hinter der Schalttafel angeordnet werden. Zwei einpolige Schalter AA erlauben, jeden Pol einzeln auszuschalten, die Sicherungen haben den Zweck, ein ungehöriges Anwachsen des Stromes zu verhindern und Leitungen und Maschinen hiervor zu schützen, indem sie bei übernormalem Strom durchschmelzen und dadurch den Stromkreis unterbrechen. P ist das Voltmeter und J das Amperemeter. Meistens gehen von der Schalttafel die Leitungen nach den Hauptverbrauchsstellen ab; dieselben erhalten besondere Schalter und Sicherungen.

l) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb.

Treten Funken zwischen Kollektor und den Bürsten auf, so sind die Gründe hierfür sehr verschieden. Es kann die Bürstenstellung falsch sein, oder ein zu starker Strom die Maschine durchfließen; letzteres ist durch die Angaben des Firmenschildes zu revidieren. Besteht ein elektrischer Schluß zwischen zwei Spulen im Anker, so feuert ebenfalls der Kollektor, und außerdem nimmt der Anker eine ganz unzulässige Temperatur an, was schon am Brandgeruch der Isolation bemerkbar ist. Auch ein Drahtbruch zwischen Anker und Kollektor hat starke Funken zur Folge. Steht die Isolation am Kollektor vor, oder läuft er unrund, so muß er von sachkundiger Hand abgedreht werden; ist er infolge von Einfettung oder von Schwitzen der Isolation verschmutzt, so hilft oft ein Abschleifen mit Glaspapier oder Carborundum. Ist die Drehrichtung verkehrt, so verbiegen sich die Kupferbürsten. Auch ihr Druck auf den Kollektor soll sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Ist der Druck zu gering, so geraten die Bürsten leicht in Schwingungen, der Kontakt wird schlecht, und es treten Funken auf; ist er zu stark, so ist die Reibung groß, und Bürsten und Kollektor nutzen sich rasch ab.

Gibt die Maschine keine Spannung, bzw. in der falschen Richtung, so ist sie zunächst auf Ummagnetisierung zu untersuchen; auch kann die Nebenschlußspule unterbrochen sein, was durch Auflegen einer gewissen Spannung an den Nebenschluß und durch Einschalten eines Strommessers erkannt wird. Falls die Maschine auf Akkumulatoren arbeitet, ist zu beachten, daß nicht die Akkumulatoren die Dynamo als Motor antreiben; ist nämlich die EMK der Stromquelle geringer als die der Akkumulatoren, so kehrt sich der Strom um, es geben die Akkumulatoren Strom in die Dynamo zurück und treiben sie nunmehr als Motor an, was früher oft vorgekommen ist. Der wirksamste Schutz hiergegen ist die Einschaltung eines Minimalausschalters in den Stromkreis, der dahin wirkt, daß der Strom unterbrochen wird, sobald er unter eine gewisse Größe sinkt, bzw. umgekehrt wird.

m) Wahl der Dynamomaschine.

Ist die Zahl von elektrolytischen Zellen gegeben, welche eine bestimmte Stromstärke und Spannung erfordern, so sind zwei extreme Fälle möglich: entweder man schaltet alle parallel oder alle hintereinander; im ersten Fall, welcher z. B. bei galvanoplastischen Anlagen vorkommt, braucht man eine Dynamo für ganz geringe Spannung und sehr große Stromstärke; die Maschinen arbeiten mit geringerem Wirkungsgrad, sind sehr teuer, und die Kosten für das Leitungskupfer sehr hoch. Schaltet man alle Zellen hintereinander, so ist die Spannung am höchsten und die Stromstärke am geringsten. Da es jedoch meist unmöglich ist, eine hohe Isolation der Anlage aufrecht zu erhalten, schon wegen der niedergeschlagenen Salze, Feuchtigkeit usw., so sind Erdschlüsse und auch Kurzschlüsse kaum zu vermeiden, was bei größerer Spannung eine direkte stete Betriebsgefahr bildet.

Am einfachsten erscheint es, einen Mittelweg einzuschlagen, einige unter sich parallel geschaltete, kürzere Bäderreihen anzuwenden und eine Maschine mit einer Gesamtspannung von 100—200 Volt zu nehmen.

Da bei den meisten elektrochemischen Betrieben eine Unterbrechung mit großen Verlusten verbunden ist, so muß man für passende Reserven sorgen.

Hier und da werden Reserveanker, als der empfindlichste Teil der Anlage, in unmittelbarer Nähe der Maschinen aufgestellt, so daß bei Defekten in kürzester Zeit Abhilfe geschaffen werden kann. In der Regel jedoch ist eine komplette Dynamo mit Antriebsmaschine vorgesehen. Man wird die erforderliche Leistung in mehrere gleiche Teile zerlegen und die Zahl der Maschinen um eins größer wählen, z. B. bei einer 800 PS Anlage drei Maschinen à 400 PS aufstellen. Eine allgemeine schematische Lösung läßt sich allerdings kaum geben. Als Regel gilt nur, daß man nicht zu viele kleine Maschinen aufstellt, da die größeren Maschinen stets billiger arbeiten.

7. Kosten der von Dynamomaschinen gelieferten elektrischen Arbeit.[1])

Die Kosten der elektrischen Arbeit hängen, wie oben gezeigt, in erheblichem Grade von der Größe der betriebenen Maschinen ab und sind um so geringer, je mehr die letztere und damit der Umfang des Betriebes gesteigert ist. Vor allem aber werden die Kosten der elektrischen Arbeit von denen der mechanischen Arbeit bestimmt, durch welche sie erzeugt wird. Es kommen hier drei Kraftquellen in Frage:

1. Die Kraft strömenden Wassers, welche auf Turbinen gelenkt wird und durch diese die oft unmittelbar auf die Turbinenachse montierte Dynamomaschine antreibt.[2])

2. Die Dampfkraft, welche, durch Verbrennung von Kohlen unter dem Dampfkessel erzeugt, mittels Dampfmaschinen oder Dampfturbinen Dynamomaschinen antreibt.

3. Die Kraft explodierender Gase, z. B. der aus Hochöfen entweichenden Gichtgase oder der Abgase der Kokereien von Eisenwerken oder Zementfabriken, welche durch ihre Explosion Gasmotoren antreiben und Dynamomaschinen durch diese bewegen.

Die Anlage- und Betriebskosten für die Erzeugung elektrischer Energie auf diesen drei Wegen sind im Jahre 1900 von O. v. MILLER[3]) sehr umsichtig berechnet worden. Er machte dabei die Voraussetzung, daß die gedachte Anlage 6000 Pferdestärken liefern solle, und diese am Ort der Erzeugung in elektrische Energie, d. h. 4100 Kilowatt, umgewandelt werden. Es ergaben sich am Schaltbrett der Kraftanlage:

Für Wasserkraft	Für Dampfkraft	Für Gichtgase
5 Turbinen zu je 1200 PS und 1 Reserveturbine zu 1200 PS	4 Dampfmaschinen zu je 1500 PS und 1 Reservemaschine zu 1500 PS	6 Gichtgasmotoren zu je 1000 PS und 1 Reservemotor zu je 1000 PS
Die Anlagekosten in Mark für 1 Kilowatt.		
467	517	545

Die Betriebskosten bei jährlich 320 Betriebstagen zu 24 Stunden auf 1 Kilowattstunde in Pfennigen

	wenn 1 kg Kohle kostet			wenn 1 cbm Gas kostet		
	0,5	1,0	1,5	0,1	0,2	0,3
0,59	1,79	2,52	3,25	1,61	2,12	2,63

[1]) EBERLE, Kosten der Krafterzeugung (1898).
[2]) Vgl. z. B. Zeitschr. Elektroch. 7, 106 und 107 (1900).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 172 (1900).

Während die Unterschiede in den Anlagekosten keine sehr großen sind und auch durch die seit 1900 erheblich fortgeschrittene Technik großer Gasmotoren nicht unwesentlich noch ausgeglichen sein dürften, erscheinen die Betriebskosten außerordentlich wechselnd.

Der oben für eine Wasserkraft zugrunde gelegte Preis kann freilich erheblich schwanken, da hierfür die außerordentlich wechselnden Kosten der Fassung der Wasserkraft, ihrer Hinleitung an einen zum Fabrikbau geeigneten Ort, die Kosten des Wasserrechts usf. in Frage kommen, neben dem Umstande, ob die Wasserkraft in erforderlicher Stärke das ganze Jahr zur Verfügung steht oder in gewissen Jahreszeiten ganz oder teilweise aussetzt. Geeignete kontinuierliche Wasserkräfte stehen an großen Strömen mit starkem Gefälle oder an solchen kleineren Flußläufen zur Verfügung, welche durch Gletscherwässer gespeist werden, also zumal in den Hochgebirgen in großer Zahl. In den Alpen, wo Wasserkräfte von mehreren hunderttausend Pferdestärken zur Gewinnung elektrischer Arbeit ausgebaut sind, kostet eine Jahrespferdekraft (d. h. 1 Pferdekraft während 360 Tagen bei 24stündigem Betrieb) in seltenen Fällen nur 25 Mark, wie es bei v. MILLERS Berechnung zugrunde gelegt ist. Aber auch 40 bis 50 Mark muß noch als billig gelten und dürfte oft nicht erreicht werden. Am Niagarafall, dessen gewaltige Arbeitsfähigkeit das Zentrum einer sehr bedeutenden elektrochemischen Industrie geworden ist, kostet die aus der Zentrale abgegebene Jahrespferdestärke 58 bis 83 Mark[1]), d. h. 0,95 bis 1,35 Pfg. die Kilowattstunde, und ähnliche Preise dürften auch an anderen Stellen für Wasserkräfte nichts seltenes und um so weniger von Belang sein, je billigere Transportbedingungen und je günstigere Abnahmeverhältnisse am Erzeugungsort der Kraft vorhanden sind.

Der Wasserkraftbetrieb kann also die bei weitem billigste Gewinnungsart elektrischer Arbeit sein und wird von der elektrochemischen Technik stets aufgesucht für solche Fabrikationen, für welche die Kosten der Kraft den überwiegenden Teil aller Betriebskosten bilden.

Aber gerade in der Elektrochemie wässeriger Lösungen ist dieser Fall selten: meist sind zu deren Durchführung Kohlen unerläßlich, welche neben billigen Wasserkräften selten zu finden sind. Sehr oft werden zum Eindampfen oder Erhitzen großer Flüssigkeitsmengen erhebliche Dampfmengen gebraucht, welche bei Wasserkraftanlagen besonders erzeugt werden müssen, bei Dampfkraftanlagen aber ohne weiteres im Abdampf der Maschinen zur Verfügung stehen. Dadurch kann auch eine billigere Wasserkraft doch im ganzen einen teureren Betrieb ergeben, als er mittels Dampfkraft durchführbar wäre.[2])

Daher besitzt das Deutsche Reich, dem nur wenige große Wasserkräfte zur Verfügung stehen, an welchen dann, wie namentlich an den Stromschnellen des Rheins in Rheinfelden[3]), eine große elektrochemische Industrie sich angesiedelt hat, umfangreiche elektrochemische Betriebe fern von großen Wasserkräften an solchen Orten, wo besonders billige Kohle zur Verfügung steht. In den ausgedehnten Braunkohlenlagern der preußischen Provinz Sachsen[4]), wo eine an sich minderwertige, also für weiteren Transport nicht lohnende Braunkohle (1 g = 2200 bis 3000, selten bis 4000 cal) sehr leicht im Tagebau gewonnen werden kann und mit Seiltransport unmittelbar an die Kessel geführt wird, dürfte der Preis

---

[1]) F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 355 und Electroch. Industry 1, 12 (1903).

[2]) KAUFMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 186 (1903).

[3]) Von den im Kraftwerk Rheinfelden gewonnenen 25000 Pferdekräften wird etwa ein Drittel von der Elektrochemie benutzt. Außerdem dienen im Deutschen Reiche mehrere größere oder kleinere Wasserkräfte der Elektrochemie, z. B. am Lech in Gersthofen, in Laufen am Neckar, Schladern a. d. Sieg u. a. In Zukunft könnten auch große Talsperren zur Stromerzeugung Wasserkräfte liefern.

[4]) Der Oberbergamtsbezirk Halle produzierte 1900 27,4 Mill. Tonnen Braunkohle, d. h. 80,6% der gesamten Braunkohlenförderung Preußen. Die Preise dürften 1,20—1,80 Mark für 1 Tonne im Kesselhause der Fabriken betragen.

von 1 Kilowattstunde zu 2,1—2,4 Pfennig, also zwischen den beiden niedrigsten von v. MILLER berechneten Werten liegen. Hier hat sich in der Tat auch eine große elektrochemische Industrie entwickelt. Ein zweites Zentrum derselben befindet sich am Oberrhein und am Main, wo überhaupt die größten chemischen Fabriken dicht beieinander liegen und dadurch günstige Abnahmebedingungen bieten. Hier steht westfälische Kohle, auf dem Wasserwege angeliefert, zur Verfügung, doch dürfte immerhin die Kilowattstunde hier kaum unter 3,5—4 Pfennig zu stehen kommen, womit allerdings wohl die oberste Grenze des Kraftpreises bei der elektrochemischen Erzeugung billiger Massenprodukte, wie etwa Alkali und Chlor, erreicht sein dürfte.

Erheblich billiger würden sich, wie aus den v. MILLERschen Berechnungen folgt, die Kraftpreise bei Gichtgasanlagen stellen. Diese erst in den letzten Jahren durch die Konstruktion großer Gasmotoren in den Vordergrund getretene Möglichkeit hat bislang für die elektrochemische Industrie keine Verwertung gefunden, da diese zur Zeit den Umfang etwa erreicht hat, welcher der Aufnahmefähigkeit des Marktes für ihre Produktion entspricht. Sollten aber neue große Gebiete der elektrochemischen Industrie sich erschließen, so würden allein in den Gicht- und Kokereigasen der rheinisch-westfälischen Eisenindustrie einige hunderttausend Pferdekräfte billig zur Verfügung stehen[1]), welche heut noch größtenteils brach liegen.

Man darf nun aber hierbei nicht vergessen, daß die Bewertung der Konkurrenzmöglichkeit verschiedener Länder auf elektrochemischem Gebiete nur nach den in ihnen möglichen Preisen von Kraft, Transport und Rohmaterialien eine einseitige ist. Denn es kann stets höhere und besser geschulte Intelligenz auch bei beträchtlichen Preisen dieser Faktoren noch Betriebe konkurrenzfähig machen mit solchen, wo weniger fortgeschrittene Intelligenz über günstigere Preisverhältnisse verfügt.

[1]) H. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. Elektroch. 6, 78 (1899); 7, 186 (1900).

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz.

Die elektrische Energie lernten wir als das Produkt von Spannung und Strommenge kennen. Jeder dieser Faktoren beeinflußt die Erscheinungen bei der gegenseitigen Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie ineinander nach ganz bestimmten Gesetzen. Es soll zunächst die Beziehung der Strommenge zu den elektrochemischen Erscheinungen erörtert werden.

Damit der Strom in eine Lösung gelangen kann, um in ihr chemische Arbeit zu vollziehen, muß er in die Lösung durch metallische Leiter eingeführt werden. Die beiden metallischen Zuführungen, welche in die Lösung tauchen, heißen die Elektroden, und zwar diejenige, an welcher der positive Strom in die Lösung tritt, die Anode, diejenige, an der die positive Elektrizität die Lösung verläßt und die negative Elektrizität in sie eintritt, die Kathode.

An den Elektroden treten nun während des Stromflusses dauernd Zersetzungsprodukte der gelösten Stoffe auf. Über deren Qualität und ihre Beziehungen zur Elektrizitätsart wurde schon in der Einleitung die von BERZELIUS und HISINGER zuerst in systematischer Weise festgestellte Tatsache hervorgehoben, daß an der gleichen Elektrode stets chemisch verwandte und zu den an der entgegengesetzten Elektrode erscheinenden Zersetzungsprodukten im chemischen Gegensatz stehende Stoffe auftreten, also an der Anode Sauerstoff, die Halogene, Säuren erscheinen und die Metalle sich lösen, an der Kathode Wasserstoff oder Metalle abgeschieden werden und Basen entstehen.

Die Beziehungen der Quantität der Zersetzungsprodukte zur Quantität des Stromes, der Strommenge bzw. der Stromstärke hat MICHAEL FARADAY festgestellt durch Vergleich der elektrochemischen mit den der Stromstärke entsprechenden elektromagnetischen Wirkungen eines Stromes. Seine Experimentaluntersuchungen führten ihn zur Erkennung folgender wichtigen Gesetze:

1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen desselben proportional der Stromstärke, bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Äquivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Werden also in verschiedenen mit Elektroden versehenen Gefäßen hintereinander geschaltet, z. B. eine Lösung von Salzsäure, alsdann eine solche von Silbernitrat, dann von Nickelchlorid und endlich von Stanniammoniumoxalat, so werden, wenn an der Kathode der ersteren Lösung 1,008 g Wasserstoff vom Strome entwickelt wird, an den Kathoden der folgenden Lösungen 107,93 g *Ag*, $\frac{58,7}{2}$ g *Ni*, $\frac{119}{4}$ g *Sn* niedergeschlagen werden. An der Anode der ersteren Lösung wird zugleich 35,4 g Chlor in Freiheit gesetzt, und ganz die gleiche Menge entsteht an der dritten Anode; an der zweiten und vierten Anode dagegen wird Sauerstoff entwickelt, und zwar jedesmal $\frac{16}{2}$ g.

Diese Gesetze haben sich im Laufe der Zeit als eben so genaue Naturgesetze erwiesen wie die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen[1]), welche die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen beherrschen.

2. Leiter zweiter Klasse.

Aus der vollkommen Genauigkeit des ersten Gesetzes folgt, daß eine Lösung, welche unter chemischer Zersetzung den Stromdurchtritt erlaubt, dies nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung tut; Stromdurchgang und Zersetzung sind dann zwei Seiten desselben Vorganges, sie stehen im Verhältnis von Ursache und Wirkung; Stromdurchgang ohne chemische Zersetzung erlaubt eine Substanz nicht, wenn überhaupt der Stromdurchtritt von einer chemischen Veränderung begleitet ist.

Eine Substanz, welche den Strom nur unter materieller Veränderung, d. h. also infolge chemischer Zersetzbarkeit durch den Strom, leitet, heißt ein Elektrolyt oder ein Leiter zweiter Klasse, zum Unterschiede von den metallisch leitenden Stoffen oder Leitern erster Klasse, welche dem Strom den Durchtritt gestatten, ohne materielle Veränderung dabei zu erleiden.

Leiter zweiter Klasse müssen mehratomige Molekeln besitzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den chemischen Verbindungen[2]) es wesentlich Basen, Säuren und Salze sind, welche unter geeigneten Umständen in nennenswertem Maße stromleitend wirken können, während andere Körperklassen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- oder Nitroverbindungen, Amide, Ketone, Nitrile und viele andere zumeist der organischen Chemie angehörige Verbindungen, nur ein äußerst geringes, erst mit sehr feinen Meßvorrichtungen auffindbares elektrisches Leitvermögen aufweisen. Der Unterschied der beiden genannten Körperklassen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, als Leiter zweiter Klasse zu dienen, ist also zwar nur ein gradueller, der Abstand in der Größenordnung des Leitvermögens ist aber gewöhnlich ein so starker, daß nur mit Hilfe von Salzen, Säuren und Basen ein leicht erkennbarer Stromdurchtritt erfolgen kann, und wesentlich von solchen Verhältnissen soll hier die Rede sein.

Ein an sich zur elektrolytischen Stromleitung befähigter Körper vermag in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur weder als fester noch als flüssiger Körper diese seine Fähigkeit in leicht merklichem Grade zu betätigen; kristallisierte Salze leiten ebensowenig wie reine Schwefelsäure, reine Flußsäure.[3])

---

[1]) Vergl. E. Bose, Chem. Ztg. (1902) 26, 47 48, 66—68; Th. Richards und W. N. Stull, Zeitschr. physik. Chem. 42, 621 (1903).

[2]) Wenn man von dem ausnahmsweise in flüssigem Schwefeldioxyd betätigten Leitvermögen der freien Halogene (P. Walden, Zeitschr. phys. Ch. 43, 406 [1903]) absieht. Auch dieses rührt wohl von einer Verbindung mit dem Lösungsmittel her.

[3]) Hiervon macht die reine Salpetersäure eine Ausnahme. Sie ist aber sehr wahrscheinlich keine in sich einheitliche Flüssigkeit, sondern die Lösung einer oder mehrerer tautomerer Formen des Moleküls HNO_3 in einer anderen Form desselben.

Diese Stoffe werden aber zu erheblich leitenden Elektrolyten, wenn sie entweder in Lösung gebracht, oder wenn sie bei hoher Temperatur verflüssigt, geschmolzen werden.

Auch feste Körper können bei Glühhitze ein sehr merkliches Leitvermögen annehmen, und zwar um so leichter, je mehr fremde Stoffe sie enthalten; ihr Widerstand ist aber auch dann noch so groß, daß die vom Strom erzeugte Joulesche Wärme sie auf strahlende Weißglut erhitzt (Nernst-Lampe).[1])

Bei gewöhnlicher Temperatur ist nun aber auch nicht jede Lösung von Basen, Säuren oder Salzen zur Stromleitung befähigt, sondern das Auftreten eines nennenswerten elektrischen Leitvermögens hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Chlorwasserstoff in Chloroform oder Toluol gelöst, essigsaures Natrium in Äther gelöst, vermögen den Strom etwa ebensowenig zu leiten wie die genannten reinen Lösungsmittel selbst.

Lösungsmittel, welche befähigt sind, die zu Leitern zweiter Klasse veranlagten Körper zu Elektrolyten zu machen, sind zunächst hydroxylhaltige Flüssigkeiten: das Wasser, der Methylalkohol[2]), der Äthylalkohol, das Glyzerin, die Ameisensäure.[3]) Hierzu kommen Aceton[4]), die reine Blausäure[5]) und manche Nitrile. Ferner sind flüssiges Ammoniak, flüssige schwefelige Säure[6]), reine Flußsäure und manche andere anorganische Flüssigkeiten, zumal Chloride von Nichtmetallen, als Lösungsmittel zur Herstellung elektrisch leitender Lösungen geeignet.

Wenn man von der wichtigen Tatsache absieht, daß die Lösung des Fluorkaliums in reiner Flußsäure der Elektrolyt war, aus welchem Moissan durch den Strom das elementare Fluor rein darstellte, so haben die nichtwässerigen Elektrolyte bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so wichtig auch die theoretischen Studien sind und noch sein werden, welche sich grade mit ihnen beschäftigen. Da im folgenden vor allem die Anwendung der Elektrochemie behandelt werden soll, so werden es meistens nur die wässerigen Lösungen der Elektrolyte sein, von denen hier zu sprechen ist. Die eine gesonderte Behandlung erfordernden schmelzflüssigen Elektrolyte sollen im folgenden nicht in die Besprechung eingeschlossen werden.[7])

3. Das elektrochemische Äquivalent und die Stromausbeute.

Als Einheit der Strommenge wurde oben das Coulomb definiert als diejenige Strommenge, welche aus Silbernitratlösung 1,118 mg Silber abscheidet. Leitet man also einen Strom durch eine Silbernitratlösung, so gibt die hier ausgeschiedene Zahl Milligramm Silber, dividiert durch 1,118, die vom Strom gelieferte Zahl Coulombs. Soll 1 Grammatom, also 107,93 g Silber abgeschieden werden, so sind hierzu 96540 Coulomb erforderlich.[8])

Nach dem oben zu zweit angeführten Gesetze Faradays ist aber die gleiche Strommenge erforderlich, um 1 Grammäquivalent irgend eines an-

[1]) W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 6, 41 (1899); vgl. auch W. Nernst und Reynolds, Götting. Nachr. 1900, Heft 3; E. Bose, ebenda, 1902, Heft 1. Über das Leitvermögen von Glas bei 300—400 s. E. Warburg, Wiedem. Ann. 21, 644 (1884); über dasjenige von erhitztem aber noch nicht geschmolzenen Natronhydrat und Baryumchlorid s. F. Haber und St. Tolloczko, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 407 (1904).

[2]) G. Carrara, Gazz. Chim. 26, 1, 119 (1896); ebenda 27, I, 422 (1897).

[3]) U. Tessarin, Gazz. Chim. 26, 1, 311 (1896).

[4]) G. Carrara, Gazz. Chim. 27, I, 207 (1897).

[5]) M. Centnerszwer, Zeitschr. physik. Ch. 39, 217 (1901); L. Kahlenberg und H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. 6, 447 (1902).

[6]) P. Walden, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 2862 (1899); Zeitschr. phys. Ch. 39, 513 (1902), 43, 385 (1903).

[7]) Vgl. den von R. Lorenz bearbeiteten Teil des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie: „Feuerflüssige Elektrolyse und Elektrothermie".

[8]) Vgl. die Fußnote S. 9.

deren Stoffes zur Abscheidung zu bringen. Man nennt daher den Betrag von 96540 Coulomb (= 26,86 Amperestunden) das elektrochemische Äquivalent oder die Kapazität eines Grammäquivalentes; bei allgemeinen Rechnungen bezeichnet man diese Strommenge mit $1F$.

Für elektrochemisches Arbeiten ist es wichtig, diejenigen Substanzmengen zu kennen, welche auf eine Amperestunde vom Strome erzeugt werden. Diese Werte für einige der aus wässeriger Lösung am häufigsten elektrochemisch hergestellten Stoffe sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

1 Amperestunde vermag zu erzeugen:

An der Kathode	An der Anode
4,0248 g Silber	1,322 g Chlor
1,186 g Kupfer (aus Cuprisalzlösung)	2,982 g Brom
	4,730 g Jod
1,219 g Zink	0,2983 g Sauerstoff
1,094 g Nickel	0,7618 g Kaliumchlorat.
0,0375 g Wasserstoff	
2,094 g Kalihydrat	
1,494 g Natronhydrat	

Hierbei ist nun zu bedenken, daß ein und dasselbe Metall oft mit verschiedener Wertigkeit, also mit wechselndem Äquivalentgewicht, in Lösungen auftreten kann; z. B. können Kupfer oder Quecksilber bald ein-, bald zweiwertig in ihren Salzen funktionieren. Dann werden je nach der vorliegenden Verbindungsstufe des Elementes durch die gleiche Strommenge solche Mengen dieses Elementes abgeschieden werden, welche sich umgekehrt wie die Wertigkeiten in den betreffenden Lösungen verhalten. So ist Kupfer in Cyankalilösungen einwertig, die Amperestunde wird also der Theorie nach aus solchen doppelt soviel Kupfer niederschlagen als aus der zweiwertiges Kupfer enthaltenden Cuprisulfatlösung; ähnlich liegt es mit den aus Merkuronitrat- und aus Merkuricyanidlösung gefällten Quecksilbermengen.

Mit Hilfe obiger Zahlen ist man stets in der Lage, die durch Aufwendung einer bestimmten Strommenge höchstens zu erwartende Gewichtsmenge einer bestimmten Substanz, die theoretische Stromausbeute an ihr, zu ermitteln.

Es ist nun aber nur selten der Fall, daß der Strom an einer Elektrode ein einziges Produkt liefert. Sehr oft werden an derselben Elektrode deren mehrere nebeneinander vom Strome erzeugt. Dann entspricht die Summe der von ihnen abgeschiedenen Grammäquivalente der aufgewendeten Strommenge. So wird z. B. an der Kathode neben Zink stets Wasserstoff, an der Anode neben Chlor aus Chloridlösungen häufig Sauerstoff vom Strome abgeschieden; in solchen Fällen wird also nicht die theoretische Stromausbeute an Zink oder Chlor erhalten, sondern an Stelle eines gewissen Teiles der nach der Strommenge zu erwartenden Zink- oder Chlormenge erscheint eine äquivalente Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmenge.

Ein anderer Fall ist der, daß ein vom Strome primär erzeugter Stoff mit dem Wasser der Lösung oder mit anderen in ihr vorhandenen Stoffen in chemische Wechselwirkung tritt; derartige bei Elektrolysen auftretende Produkte werden sekundäre Produkte genannt; da sie ihrer Menge nach mit den bei ihrer Erzeugung verbrauchten primären Produkten im Verhältnis der chemischen Äquivalente stehen, so sind auch ihre Mengen der Strommenge äquivalent. So verläuft der kathodische Vorgang bei der Elektrolyse eines Kalisalzes so, als schiede der Strom primär Kalium ab, und lieferte dieses alsbald mit Wasser nach der Gleichung $K + H_2O = KOH + H$ Wasserstoff und Kali. An Stelle von 1 Äquivalent K entsteht hier also sowohl 1 Äquivalent H wie auch ein Äquivalent KOH gleichzeitig, und ähnlich tritt durch einen erst später zu

schildernden Vorgang an der Anode sowohl Sauerstoff wie freie Säure, zunächst jedes in einer der Strommenge äquivalenten Menge, auf. Würde ferner etwa die Lösung an der Kathode einen reduzierbaren Körper enthalten, so könnte dieser Wasserstoff verbrauchen, und an Stelle des freien Wasserstoffs träte dann das Reduktionsprodukt als Ergebnis der Stromwirkung auf, aber seine Entstehung brauchte die Wasserstoffentwicklung nicht ganz zu unterdrücken, sie kann sie gegebenenfalls auch nur vermindern; es entständen dann Wasserstoff und Reduktionsprodukt, daneben etwa Kalihydrat in solchen Mengen, daß die Summen der Äquivalente der beiden ersten gleich der Zahl der Äquivalente Alkali wären.

Meist ist es ein einziges Produkt, welches man durch einen Elektrodenvorgang zu gewinnen wünscht; und die daneben auftretenden Stoffe sind mehr oder weniger unerwünschte, häufig nicht oder schwer verwertbare Nebenprodukte, deren Menge man möglichst einzuschränken bemüht ist; man strebt, die wirkliche Stromausbeute an dem gewünschten Körper der theoretischen tunlichst nahe zu bringen. Es ist stets eine sehr wichtige Aufgabe, die von einem bestimmten elektrolytischen Prozeß gelieferte Stromausbeute, welche stets in Prozenten der theoretischen ausgedrückt wird, zu erfahren. Dazu bedarf es der analytischen Feststellung der vom Strom gelieferten Substanzmenge und der Ermittlung der hierzu verbrauchten Strommenge.

4. Messung der Strommenge mittels der Coulometer (Voltameter).

Die Bestimmung der Strommenge erfolgt in der Technik durch Feststellung der mittleren Stromstärke und Multiplikation derselben mit der zur Elektrolyse verbrauchten Zeit, oder genauer durch Amperestundenzähler. Im Laboratorium, beim genauen Studium elektrochemischer Prozesse aber, benutzt man meist Instrumente, welche bisher als Voltameter bezeichnet wurden. Da aber dieser Name allzuleicht mit Voltmeter verwechselt wird und auch ganz aus der für elektrische Meßinstrumente gebräuchlichen Nomenklatur herausfällt, so soll im folgenden, einem Vorschlage von TH. RICHARDS[1]) zufolge, für Voltameter die sachgemäßere und praktischere Bezeichnung Coulometer gebraucht werden. Coulometer sind elektrolytische Zersetzungszellen, deren Beschickung und Anordnung gewährleistet, daß in ihnen nur ein einziger elektrochemischer Vorgang stattfindet, dessen Produkt leicht und genau quantitativ ermittelt werden kann. Die meist benutzten derartigen Instrumente sind das Silbercoulometer, das Kupfercoulometer, das Knallgascoulometer. Sei z. B. im Kupfercoulometer an der Kathode p g Kupfer abgeschieden, während bei einer in den gleichen Stromkreis dahintergeschalteten Elektrolyse q g eines Stoffes vom Äquivalentgewicht A vom Strome erzeugt wurden, so gibt, da das Äquivalentgewicht des Kupfers 31,8 beträgt, die Proportion

$$\frac{p}{31{,}8} : \frac{q}{A} = 100 : x$$

in x den prozentischen Wert der vorliegenden Stromausbeute.

Damit die genannten Coulometer der Bedingung genügen, daß in ihnen nur ein einziger Vorgang und dieser ohne Verlust der von ihm gelieferten Produkte stattfindet, bedarf es stets der Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, deren Feststellung nicht ohne Mühe erfolgt ist; ihre Begründung kann zumeist erst später gegeben werden.

Für alle Strommessungen, bei denen es auf höchste Genauigkeit ankommt, zumal bei der Bestimmung sehr kleiner Strommengen, bedient man sich des Silbercoulometers. In diesem dient die an der Kathode niedergeschlagene

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. 41, 302 (1902), Fußnote.

Menge Silber zur Messung der Strommenge. TH. W. RICHARDS und G. W. HEIMROD[1]), welche die Ursachen früher schon bekannter kleiner Ungenauigkeiten des Silbercoulometers sehr sorgfältig erforscht und die Wege zu ihrer Vermeidung erkannt haben, geben ihm folgende Einrichtung: Als Kathode dient ein 120 ccm fassender Platintiegel; in ihm hängt an isoliert angebrachten Platindrähten eine 50 mm hohe und 20 mm weite Pukallsche Tonzelle von 1 mm Wandstärke, in welche die aus Feinsilber bestehende Anode eintaucht; der Elektrolyt ist eine Lösung von 10 g frisch bereitetem Silbernitrat in 100 ccm. Ist nicht der allerhöchste Grad von Genauigkeit erforderlich, so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in welchen eine mit Fließpapier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; dann kann auch von der Benutzung jedesmal ganz frisch bereiteten Elektrolyts abgesehen werden; doch muß man alsdann darauf gefaßt sein, etwa 0,04—0,1 % zu hohe Werte zu finden. Das Silber scheidet sich an der Kathode in weißlichen Kristallnadeln ab; man wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol und trocknet ihn bei 160° oder noch besser bei beginnender Rotglut.

Bei präparativen Arbeiten dient in den weitaus meisten Fällen mit großem Vorteil das durch die Bequemlichkeit seiner Handhabung ausgezeichnete Kupfercoulometer[2]), bei welchem man das Gewicht des an der Kathode aus Sulfatlösung niedergeschlagenen Kupfers zur Bestimmung der verbrauchten Strommenge benutzt. Der Apparat wird zweckmäßig so hergerichtet, daß man an den Breitseiten eines rechteckigen Glastroges zwei in Pergamentpapier gehüllte Bleche aus gewöhnlichem Handelskupfer anbringt, welche, miteinander parallel geschaltet, als Anode dienen. In der Mitte zwischen ihnen und parallel zu ihnen hängt ein als Kathode dienendes, dünnes Kupferblech an einem Kupferdraht. Der Elektrolyt besteht aus einer 125 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 50 g H_2SO_4 in 1 l enthaltenden Lösung, welcher man, wie OETTEL zweckmäßig gefunden hat, noch 50 g Alkohol zusetzt, wenn das Kupfercoulometer bei kleineren Stromstärken (unter 1 Ampere) möglichst genaue Angaben liefern soll. Wichtig ist die richtige Wahl der Größe der Kathode; ihre beidseitige Oberfläche muß so bemessen sein, daß bei Benutzung des genannten Elektrolyten auf 1 qcm nicht mehr als 0,02 bis 0,03 Ampere und nicht weniger als 0,005 Ampere, am besten 0,01 bis 0,015 Ampere kommen. Vernachlässigt man dies, so wird entweder das Kupfer in lockerer, zur genauen Wägung wenig geeigneter Form niedergeschlagen, oder sein Gewicht erscheint zu gering. Da bei der Betätigung des Kupfercoulometers zumal bei größerer Stromstärke der Elektrolyt sich leicht entmischt, indem seine oberen Schichten sich verdünnen, und dadurch hier die Gefahr lockerer Metallabscheidung steigt, tut man gut, bei jeder auf längere Versuchsdauer berechneten Benutzung des Kupfercoulometers für ein Rührwerk Vorsorge zu treffen. Bei normalem Verlauf der Kupferabscheidung auf der Kathode erscheint das Metall als dichter, nahezu glatter, schön hellrosa gefärbter Niederschlag, den man nach Schluß des Versuches nur abzuspülen, und bei weniger feinen Versuchen mit einem Tuch, sonst durch kurzes Einstellen in ein etwa 160° heißes Luftbad zu trocknen braucht.

Eine besondere Form der Verwendung findet das Knallgascoulometer. Bei ihm bestimmt man zur Strommessung die Quantität des aus Natronlauge vom Strom entwickelte Wasserstoff-Sauerstoffgemenges. Man stellt den Apparat her, indem man möglichst chloridfreie, etwa 15%ige Natronlauge in einen durch einen Gummistopfen verschließbaren Glasbecher bringt und durch den Gummistopfen außer dem Gasableitungsrohr zwei Elektrodenbleche luftdicht hindurchführt. Diese bestehen bei Stromstärken von 0,5 Ampere abwärts zweckmäßig aus 10 qcm

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 41, 302 (1902); s. daselbst auch die frühere Literatur.

[2]) F. OETTEL, Chem. Ztg. 17, 543 und 577 (1893); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorgan. Ch. 14, 106 (1897); F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 3, 479 und 493 (1897); TH. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Zeitschr. physik. Ch. 32, 321 (1900).

großen Platinblechen; bei größeren Stromstärken können nach OETTEL[1]) entsprechend dimensionierte Nickelbleche verwendet werden, welche man, zumal bei Benutzung größerer Stromstärken, zweckmäßig in Gestalt zweier konzentrischen Zylinder benutzt.

Würde man das Knallgascoulometer etwa gleich dem Kupfervoltameter zur Messung der während eines elektrolytischen Versuchs verbrauchten Gesamtstrommenge benutzen, so würde es keinen Vorteil bieten.[2]) Dagegen bietet das Knallgascoulometer die Möglichkeit, in dem Falle, daß bei einer Elektrolyse Wasserstoff oder Sauerstoff entstehen, die in irgend einem Zeitpunkte herrschende Stromausbeute zu bestimmen. Man versieht dazu auch die Versuchszelle mit einem die Elektroden tragenden dicht schließenden, von einem Gasableitungsrohr durchsetzten Gummistopfen. Will man in irgend einem Augenblick die in der Zelle herrschende Stromausbeute bestimmen, so fängt man jetzt die aus derselben und die aus dem im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometer entweichenden Gase gleichzeitig und gleich lange in zwei unter Wasser tauchenden, oben mit Hahn verschlossenen Gassammelrohren auf, führt dann, nach gleichzeitigem Abbruch des Gasaufsammelns beide Gasmengen nacheinander in eine Hempelsche Bürette über, bestimmt ihr Volumen und ermittelt im Zellengase durch Analyse den Sauerstoff, während der Rest die Wasserstoffmenge angibt. Der Vergleich der Wasserstoff- und Sauerstoffmengen mit den gleichzeitig vom Knallgascoulometer gelieferten gibt die Stromausbeute.

Handelt es sich z. B. um die Herstellung eines Oxydationsproduktes, welches an der Kathode von dem dort sich entwickelnden Wasserstoff auch reduziert werden kann, und seien auf 60,0 ccm Coulometerknallgas in einem bestimmten Stadium der Elektrolyse 42,5 ccm Zellengas mit 5,7 ccm Sauerstoff gesammelt worden, so ergibt sich hieraus die Stromausbeute durch folgende Überlegung: Im Zellengase befinden sich 42,5 — 5,7 = 36,8 ccm Wasserstoff, also um 3,2 ccm weniger als im Coulometerknallgase, welches hier aus 40 ccm Wasserstoff und 20 ccm Sauerstoff bestand. Es sind also in der Zelle 8 % des der Strommenge entsprechenden Wasserstoffes nicht entwickelt, also auch 8 % des Stromes in der Zelle anders, d. h. zu irgend welchem Reduktionsvorgange verbraucht worden, welcher anodisch entstandene Oxydationsprodukte wieder beseitigt hat. An der Anode hätte, wenn hier aller Sauerstoff, also auch alle Stromarbeit zu einer Oxydation verbraucht worden wäre, gar kein Sauerstoff auftreten dürfen; tatsächlich wurden aber in der Zelle 5,7 ccm Sauerstoff, d. h. 28,5 % des im Coulometerknallgase vorhandenen, entwickelt, es gingen also in der Zelle an der Anode durch Sauerstoffentwicklung 28,5 % des Stromes für den Oxydationsvorgang verloren. Da außerdem die Reduktion an der Kathode 8 % der anodischen Arbeit wieder rückgängig machten, betrug der ganze Stromverlust bei der elektrolytischen Oxydation 36,5 %, und nur 63,5 % des Stromes trugen im untersuchten Falle zur Vermehrung der Menge des gewünschten Oxydationsproduktes bei.

Dieses außerordentlich bequeme und vielseitiger Anwendung fähige Verfahren wurde zuerst auf Veranlassung von W. HEMPEL von J. FOGH bei Untersuchung der Alkalichloridelektrolyse 1889 angewandt und später von OETTEL weiter durchgebildet.[1])

5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder.

Kennt man für einen elektrolytischen Prozeß die Stromausbeute, mit welcher er unter gegebenen Umständen durchgeführt werden kann, so ergibt sich ohne

[1]) Zeitschr. Elektroch. 1, 355 (1894).

[2]) Dagegen ist es mit Vorteil durch einen einfachen Kunstgriff, welcher nach OSTWALD eine Gasentwicklungsgeschwindigkeit an einem Manometer ablesen läßt, als „Amperemanometer" von G. BREDIG und O. HAHN zu einem einfachen und leicht herstellbaren Amperemeter mit auswechselbaren Meßbereichen umgestaltet worden. Vgl. Zeitschr. Elektroch. 7, 259 (1900).

weiteres die Stromstärke, welche anzuwenden wäre, um bei technischem Betriebe des Prozesses eine gewünschte Tagesproduktion zu erzielen. Da diese aber mindestens nach Hunderten von Kilogrammen meist zählen wird, so würden sich, da nach der Übersicht auf S. 39 24 Amperestunden nur bei den schwersten Stoffen etwa 100 g, meist aber viel weniger liefern, stets Stromstärken von mindestens einigen Tausenden Ampere ergeben. Andererseits aber erfordern die gewöhnlich technisch ausgeführten Elektrolysen selten eine Spannung über 5 Volt, häufig eine geringere. Unter solchen Verhältnissen wäre aber die Stromerzeugung und -fortleitung schon eine wenig bequeme und recht teure. Man hilft sich, wie schon oben (S. 33) gesagt, dadurch, daß man die Elektrolyse nicht in einem einzigen Bade (wie die Technik die Zersetzungszelle nennt), sondern gleichzeitig in einer ganzen Anzahl von Bädern vor sich gehen läßt und diese hintereinander schaltet.

Seien n Bäder vorhanden, so wird in jedem von ihnen nur $1/n$ der gewünschten Tagesproduktion zu entstehen brauchen, und infolge ihrer Schaltung wird der von einem zum anderen Bade fließende Strom nur die $1/n$ der gesamten Tagesproduktion entprechende Stärke zu besitzen haben. Jedes der Bäder aber verlangt die gleiche Spannung, deren Gesamtbetrag jetzt also das n-fache der von einem Bade verbrauchten ist. Die aufzuwendende elektrische Energie ist also, wie es auch selbstverständlich ist, nicht geändert worden, wenn man sie eine bestimmte Leistung statt in einem einzigen Bade in einer Anzahl hintereinander geschalteter Bäder vollbringen läßt, aber die dadurch veranlaßte Erhöhung der Spannung und die ihr entsprechende Verminderung der Stromstärke hat für die Erzeugung und Fortleitung des Stromes sehr viel günstigere Verhältnisse geschaffen.

6. Kapazität galvanischer Elemente.

Ebenso wie für den Umsatz von elektrischer in chemische Energie gilt das Faradaysche Gesetz auch für die umgekehrte Umwandlung, welche, wie wir später noch eingehend erörtern werden, die Ursache der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist. Die Strommenge, welche ein Element zu liefern vermag, ist also bedingt durch die Menge der zu dem stromliefernden chemischen Vorgange befähigten, im Element vorhandenen Stoffe; auf je 1 Grammäquivalent der am positiven und am negativen Pol sich betätigenden aktiven Masse liefert das Element 96540 Coulombs; die gesamte Strommenge, welche ein Element geben kann, nennt man seine Kapazität.

Sei C die Kapazität eines galvanischen Elementes und E seine EMK, so vermag es an elektrischer Energie den Betrag $E \cdot C$ zu liefern. Sind n solcher Elemente vorhanden, so steht der Energiebetrag $n \cdot E \cdot C$ zur Verfügung. Diesen Betrag können wir je nach Bedarf auf zwei Weisen nutzbar machen, welche durch die Schreibweise $(n\,E)\,C$ bzw. $E\,(n\,C)$ anzudeuten sind. Den ersteren Fall kann man, wie früher schon angegeben ist, durch Hintereinanderschaltung aller n Elemente verwirklichen, wodurch ja eine Steigerung der EMK des Stromkreises auf den n-fachen Betrag herbeigeführt wird, während, wie man sieht, die Kapazität, welche zur Verwendung gelangt, nur die eines einzigen Elementes ist. Der zweite Fall wird erreicht durch Nebeneinanderschalten aller Elemente, wodurch ja die EMK des Stromkreises gegenüber der Anwendung eines Elementes keine Änderung erfährt, dagegen besteht, wie wir nun sehen, der Erfolg der Parallelschaltung darin, daß die n-fache Kapazität eines Elementes zur Verfügung steht, also etwa eine gewünschte Stromstärke n mal so lange Zeit entnommen werden kann als aus einem Elemente.

Die beiden genannten Fälle sind offenbar nur zwei Grenzfälle; allgemein läßt sich der Betrag $n\,E\,C$ in $(n_1\,E) \cdot (n_2\,C)$ zerlegen, wo $n_1 \cdot n_2 = n$ ist, d. h. man kann von n Elementen n_1 hintereinander und von diesen Reihen dann n_2 neben-

einander schalten. Unter Berücksichtigung der Wirkungen von Hinter- und Nebeneinanderschaltung kann also mit n Elementen sehr verschiedenen Bedürfnissen an Spannung und Kapazität genügt werden.

Die Stromstärke, welche ein galvanisches Element zu liefern vermag, ist gegeben durch die in der Zeiteinheit reagierende Menge der stromliefernden Substanzen. Da nun die bei einem chemischen Vorgange in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge seine Geschwindigkeit bestimmt, und diese wichtige Größe sehr verschieden sein kann, je nach der Natur der reagierenden Stoffe und je nach den äußeren Umständen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge je nach der Natur der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe wechseln können. Ein galvanisches Element wird aber nur dann beliebig hohe Stromstärken liefern, wenn die Geschwindigkeit der in ihm sich abspielenden elektrochemischen Vorgänge eine außerordentlich große ist. Erfährt diese aber durch die Natur jener Vorgänge eine Beschränkung, so ist auch die aus dem Element auf längere Zeit zu gewinnende Stromstärke eine begrenzte. Für die Beurteilung elektrochemischer Vorgänge wird also ebenso wie für andere chemische Vorgänge die Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeit von Bedeutung sein; es wird später mehr hiervon die Rede sein.

Kapitel 3.

Theoretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrolytische Dissoziationstheorie.

1. Über die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen in Elektrolyten.

Das Faradaysche Gesetz lehrt, daß der elektrische Strom von den Elektroden in einen Leiter zweiter Klasse nur unter gleichzeitigen substanziellen Änderungen an den Elektroden, und nur infolge dieser Änderungen, eintreten kann.

Andererseits aber weiß man auch, daß der Strom von den Elektroden aus den ganzen Elektrolyten durchfließt. Denn, wie schon DAVY fand, wirkt ein isolierter, zwischen die Elektroden in eine Strombahn eintauchender metallischer Leiter an seiner der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode und an der entgegengesetzten wie eine Kathode, er muß also auch seinerseits vom Strome getroffen sein, und dies zeigt, daß der Strom nicht etwa an den Elektroden verharrt, sondern auch in der Lösung dahinfließt. Einen in der beschriebenen Weise in einem Elektrolyten angeordneten metallischen Leiter nennt man einen Mittelleiter; es wird später mehrfach gezeigt werden, daß und welche praktische Anwendung die Anordnung von Mittelleitern finden kann.

Wenn nun der Übergang des Stromes aus den Elektroden in den Elektrolyten nur infolge der Abscheidung von Materie aus dem Elektrolyten erfolgt, so wird, da diese durch Zufuhr aus den den Elektroden ferner liegenden Teilen der Lösung ergänzt werden muß, der Stromdurchgang durch den Elektrolyten nur infolge der Bewegung materieller, der Lösung entstammender Teilchen vor sich gehen. Diesen Vorgang kann man sich dadurch ermöglicht denken, daß diese Teilchen elektrische Ladungen durch die Lösung befördern können. FARADAY hat hierzu befähigte Teilchen Ionen genannt (von ἰων = wandernd).

Den beiden entgegengesetzten Elektrizitätsarten entsprechend muß man die Existenz auch zweier entgegengesetzt gearteten Ionenarten annehmen: diejenigen, welche negative Ladungen transportieren, also in der Richtung des negativen Stromes von der Kathode zur Anode sich unter einem elektrischen Spannungsgefälle bewegen, nennt man die Anionen, und die zum Transport positiver Ladungen befähigten Ionen die Kationen, welche also von der Anode zur Kathode, der Richtung des positiven Stromes folgend, zu wandern vermögen.

Die Ionen, welche sich auf eine Elektrode zu bewegen, werden offenbar mit den an dieser Elektrode vom Strome abgeschiedenen Produkten in Zusammenhang stehen: zwar brauchen sie mit ihnen keineswegs identisch zu sein, wohl aber werden sie ihrer allgemeinen chemischen Natur nach mit ihnen übereinstimmen. Da nun die an den Elektroden primär auftretenden Produkte chemisch einfacher sind als die dem Strom unterworfenen Molekeln, so werden wir in den Ionen offenbar einfachere Spaltstücke der gelösten Molekeln zu erblicken haben. Kationen werden dann Wasserstoff, Metalle oder solche Radikale bilden,

welche, wie das Ammonium, chemisch den Metallen gleichartig sind, während die in Säuren, Salzen und Basen an jene gebundenen Elemente, z. B. die Halogene, oder die diesen chemisch gleichartigen Radikale, die Säureradikale, die Rolle der Anionen übernehmen werden.

Salze, zu denen man, allgemein gesprochen, auch die Säuren und die Basen, als die Wasserstoffverbindungen der Säureradikale oder als die Hydroxylverbindungen der Metalle rechnen darf, verhalten sich nun bei gegenseitigen chemischen Umsetzungen stets so, als beständen sie aus zwei Teilen, dem metallischen Teil und dem Säureradikal, von denen sie jedes gegen einen wesensverwandten Teil austauschen können. Man kann daher, wie es HITTORF zuerst tat, die Art der Ionen, welche von Salzen geliefert werden können, in der Weise kennzeichnen, daß diejenigen Teile, welche von den Salzmolekülen bei doppelter chemischer Umsetzung untereinander ausgetauscht werden können, die für den Stromtransport durch die Lösungen dieser Salze anzunehmenden Ionen sind.

Bezeichnet man mit $^+$ die zur Aufnahme positiver Ladungen befähigten Kationen, mit $^-$ die sich negativ ladenden Anionen, so zeigen folgende Beispiele, welche Ionen einige Salze bilden können:

$$\begin{aligned} KCl &\rightarrow K^+ \text{ und } Cl', \\ AgNO_3 &\rightarrow Ag^+ \text{ „ } NO_3', \\ CH_3COOH &\rightarrow H^+ \text{ „ } CH_3COO', \\ LiOH &\rightarrow Li^+ \text{ „ } OH'. \end{aligned}$$

Da nun aber nach dem Faradayschen Gesetze mit dem Übertritt von 96540 Coulombs von einer Elektrode in die Lösung stets die Abscheidung eines Grammäquivalentes irgend eines Stoffes verbunden ist, so kann man auch sagen, daß jedes Grammäquivalent eines Ions einer Elektrode 96540 Coulombs der an ihr aus der Lösung anlangenden Elektrizitätsart zuführt und diese Elektrizitätsmenge durch die Lösung hindurch zu transportieren vermag. Mit den chemischen Symbolen bezeichnet man nun nicht nur Stoffarten, sondern auch Stoffmengen. Bedeutet also z. B. K ein Grammatomgewicht Kalium, so nimmt auch das $^+$ am Ionenzeichen die Bedeutung einer Quantität an, nämlich derjenigen Menge positiver Elektrizität, welche ein Grammatomgewicht Kalium aufzunehmen vermag, d. h. 96540 Coulombs; bei Cl^- würde dann das $^-$ die gleiche Menge negativer Elektrizität auf dem Grammatomgewicht des Chlors bedeuten. Zur Vereinfachung der Bezeichnungsweise ist man übereingekommen, an Stelle eines $^+$ Zeichens einen Punkt und an Stelle eines $^-$ Zeichens einen Strich den chemischen Symbolen beizufügen; es bezeichnet also $K^{\cdot}$ ein Grammion Kalium, Cl' ein Grammion Chlor.

Mehrwertige Atome können nun soviel Ladungseinheiten auf sich nehmen, als sie Wertigkeiten besitzen, man drückt dies dadurch aus, daß man ihrem chemischen Zeichen soviel $^{\cdot}$ oder $'$ zufügt, als die Atome oder Radikale Wertigkeiten besitzen:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 &\rightarrow 2K^{\cdot} + SO_4'', \\ Cu(NO_3)_2 &\rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2NO_3', \\ MgC_2O_4 &\rightarrow Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'', \\ Na_2PtCl_6 &\rightarrow 2Na^{\cdot} + PtCl_6'', \\ K_4FeCy_6 &\rightarrow 4K^{\cdot} + FeCy_6'''', \\ FeCl_2 &\rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2Cl', \\ FeCl_3 &\rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl'. \end{aligned}$$

Wie diese Ausführungen lehren, verlangt das Faradaysche Gesetz, daß die zur Stromleitung in einer Lösung befähigten Stoffe, die Salze, dem Strome die für seinen Durchtritt durch die Lösung erforderlichen Transportmittel, die Ionen,

zur Verfügung stellen. Darüber aber, wie die Ionen in der Lösung entstehen, sagt das Faradaysche Gesetz nichts aus.

Es könnte nun möglich erscheinen, daß, etwa beim Stromeintritt, der zweite Faktor der elektrischen Energie, die Spannung, von welchem das Faradaysche Gesetz nicht handelt, die zur Zersetzung der gelösten Stoffe in die Ionen etwa erforderliche Zugkraft lieferte. Dann müßte für jede Verbindung der Stromdurchgang an das Vorhandensein eines Mindestspannungsunterschiedes zwischen den Elektroden gebunden sein, welcher von der chemischen Festigkeit der in der Lösung befindlichen Salze abhinge. In sehr vielen Fällen, z. B. bei Schwefelsäure oder Natronlauge zwischen Platinelektroden, hat man, wie später noch genau darzulegen sein wird, allerdings gefunden, daß der Beginn einer Elektrolyse durch das Vorhandensein solcher Minimalspannung bedingt ist; erst oberhalb derselben ergibt sich eine von Null sehr verschiedene Stromstärke. Oft aber, und zwar, wenn eine Lösung eines Metallsalzes mit einer Anode und einer Kathode aus eben diesem Metalle elektrolysiert wird, findet schon bei kleinstem Spannungsunterschiede zwischen den Elektroden recht merklicher Stromdurchgang statt, und die Stromstärke konvergiert dem Ohmschen Gesetze gemäß zugleich mit der Spannung nach dem Werte Null. In solchem Falle steht also für die Zersetzung der gelösten Salze in ihre Ionen keine Energie zur Verfügung, und da der Stromdurchgang in diesen Fällen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber demjenigen in den erstgenannten Fällen zeigt, so folgt ganz allgemein, daß überhaupt kein Teil der Energie des Stromes zur Erzeugung der Ionen verbraucht wird; die oft zur Elektrolyse erforderliche Minimalspannung muß andere Leistungen vollbringen, als die Salze zuerst in die Ionen zu zersetzen, und vollbringt sie auch tatsächlich, wie wir später noch sehen werden.

Wenn nun der Strom die Ionen nicht erzeugt, so muß er sie im Elektrolyten bereits vorfinden, wo er sie nach dem Faradayschen Gesetz für seinen Durchtritt gebraucht; es müssen also in den Leitern zweiter Klasse freie Ionen bereits vorhanden sein.

Diese in ihrem Kerne schon 1880 von HELMHOLTZ[1]) ausgesprochene Auffassung mit aller Bestimmtheit hervorgehoben und zu einer fruchtbaren, quantitativen Theorie ausgestaltet zu haben, ist das Verdienst von SVANTE ARRHENIUS[2]). Die große Bedeutung und Tragweite dieses Gedankens ist insbesondere von W. OSTWALD[2]) schnell erkannt, durch zahlreiche Untersuchungen belegt und in weittragender Weise in ihren Folgerungen bestätigt worden.

Im Sinne obiger Ausführungen erscheint der schon von CLAUSIUS wie von HITTORF angedeutete Gedanke der Existenz freier Ionen als eine unabweisbare Folgerung aus dem Faradayschen Gesetz. Tatsächlich ist er aber vor allem durch andere große Erscheinungsreihen bei ARRHENIUS gereift. Diese lagen insbesondere auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaftslehre und namentlich der Theorie der Lösungen, welche von VAN'T HOFF aufgestellt war, und führten ARRHENIUS und OSTWALD zur Aufstellung der die Lösungstheorie erfolgreich ausgestaltenden Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

2. Grundzüge der Theorie der Lösungen.[3])

Ein gelöster Stoff besitzt, VAN'T HOFFS Überlegungen zufolge, das Streben, sich zu verdünnen, also das Volumen, das er in der Lösung einnimmt, zu vergrößern, selbst also in immer stärker verdünnter Lösung aufzutreten. Das ganz analoge Streben

[1]) Wied. Ann. 11, 737 (1880).

[2]) Zeitschr. phys. Ch. von 1887 an.

[3]) Näheres s. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie, Bd. II, 19—50; OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl., I, 606—825; Grundriß d. allgem. Ch., 3. Aufl., S. 189—213; NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 131—171. S. ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie 1901. R. ABEGG, Theorie der elektrolyt. Dissoziation. Sammlung Ahrens 1903.

besitzt eine Gasmasse, das ihr angewiesene Volumen zu vergrößern. Sie betätigt dies Bestreben, indem sie auf die Wände des einschließenden Gefäßes einen Druck, den Gasdruck, ausübt. Analog vermögen auch in einem Lösungsmittel gelöste Stoffe einen Druck auszuüben, diesen Druck nennt man den osmotischen Druck. Er vermag sich im allgemeinen gegenüber der in der Oberfläche des Lösungsmittels herrschenden, die Lösung zusammenhaltenden Oberflächenspannung nicht geltend zu machen, betätigt sich aber, sobald man eine Lösung mit ihrem reinen Lösungsmittel überschichtet, durch die Diffusionsvorgänge, indem jetzt gelöste Substanz, der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel eindringt und damit nicht eher aufhört, als bis in der nunmehr ihrem Volumen nach vermehrten Lösung überall die Konzentration des gelösten Stoffes die gleiche geworden ist. Es ist das im wesentlichen ganz derselbe Vorgang, als wenn man ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas mit einem luftleeren Raum in Verbindung setzt: es strömt dann Gas aus jenem in diesen so lange aus, bis im ganzen Raume die Gaskonzentration, der Gasdruck, gleich geworden ist. Während dies aber sehr schnell vor sich geht, erfordert die Diffusion gelöster Stoffe wegen der deren Bewegung entgegenstehenden außerordentlich großen Reibungswiderstände sehr lange Zeit.

Der Messung unterzogen werden kann der osmotische Druck einer Lösung dank der Tatsache, daß es gewisse Membranen gibt, welche in wässeriger Lösung so gut wie ausschließlich dem Lösungsmittel, nicht aber den darin gelösten Stoffen den Durchtritt gestatten. Solche „halbdurchlässige" Membranen sind bestimmte pflanzliche und tierische Häute (Schweinsblase), vor allem aber besitzt eine in poröser Tonschicht erzeugte Haut von Ferrocyankupfer die genannten Eigenschaften. Bringt man eine Lösung in ein mit solcher Membran versehenes Gefäß, z. B. in einen mit Ferrocyankupfer in seinen Poren ausgefüllten Tonzylinder (Fig. 35), schließt diesen dicht ab durch ein Quecksilbermanometer, und taucht diese Zelle in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kann unter dem Einflusse des osmotischen Druckes der gelösten Substanz Lösungsmittel von außen in die Zelle dringen, das Volumen der Lösung vergrößern und dadurch das Quecksilber im Manometer so lange heben, bis dessen hydrostatischer Druck dem osmotischen Druck gleich geworden ist.

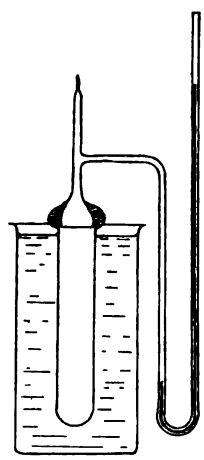


Fig. 35.

Für wässerige Rohrzuckerlösungen stellte VAN'T HOFF[1]) nach Messungen des Botanikers PFEFFER fest, daß deren osmotischer Druck derselbe ist, wie der Gasdruck sein würde, welchen die gleiche Rohrzuckermenge ausüben würde, könnte sie bei der Untersuchungstemperatur in dem von der Lösung eingenommenen Raume unzersetzt vergast werden. Das ist nun kein Zufall, sondern es zeigt sich, daß bei veränderter Temperatur und wechselndem Volumen der osmotische Druck sich ganz so ändert, wie es der Gasdruck unter den gleichen Änderungen der äußeren Bedingungen tun müßte. Es folgt daraus, daß der osmotische Druck der Lösungen den gleichen Gesetzen gehorcht wie der Gasdruck.

Dessen Beziehungen zum Volumen des Gases und der Temperatur drückt man aus durch die Gleichung:

$$PV = RT,$$

in welcher P den Gasdruck, V das Volumen, T die absolute Temperatur und R eine Konstante, die Gaskonstante, bedeutet. Bedeutet V den Wert des-

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Die Gesetze des chem. Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand (1885). OSTWALDS Klassiker d. exakt. Wissensch. Nr. 110. Einen Auszug hieraus findet man Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 480 (1887).

jenigen Volumens, welches 1 Grammmolekel, 1 Mol, eines Gases, also z. B. 32 g Sauerstoff, bei 0° C und unter 760 mm Quecksilberdruck einnehmen, nämlich = 22,412 Liter[1]), so erhält R einen ganz bestimmten Wert. Da dann P gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt und 760 mm Höhe, also = 76 × 13,596 = 1033,3 g pro qcm ist, so ergibt sich

$$R = \frac{1033{,}3 \times 22412}{273} \left(\frac{\text{g, cm}}{\text{Temp.}}\right) = 84829 \left(\frac{\text{g, cm}}{\text{Temp.}}\right).$$

Dividiert man diesen Wert durch das mechanische Wärmeäquivalent $1\ \text{cal}_{15°}$ = 42600 (g, cm), so ergibt sich in Wärmemaß: $R = 1{,}99 \left(\frac{\text{cal}}{\text{Temp.}}\right)$.

Ähnlich wie nun die in obiger Gasgleichung zusammengefaßten Gesetze von BOYLE und MARIOTTE und von GAY-LUSSAC streng nur für geringe Drucke, also nur für verdünnte Gase gelten, so beherrschen die Gasgesetze auch nur das Verhalten verdünnter Lösungen.

Der osmotische Druck eines Stoffes in verdünnter Lösung ist also proportional der absoluten Temperatur, und umgekehrt proportional dem Volumen, welches 1 Mol der gelösten Substanz in der Lösung einnimmt. Da aber die in der Volumeneinheit vorhandene Molekelzahl als die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Lösung bezeichnet wird, kann man auch sagen, daß der osmotische Druck eines gelösten Stoffes proportional seiner Konzentration ist. Eine 1-prozentige Rohrzuckerlösung, welche 0,029 Mol in 1 Liter enthält, hat bei 0° C den osmotischen Druck von 0,649 at; würden die für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze auch noch streng für eine Lösung gelten, welche 1 Mol irgend eines Stoffes in 1 Liter enthielte, so wäre deren osmotischer Druck 22,4 at.

Der osmotische Druck spielt nun eine wichtige Rolle, wenn eine Lösung konzentriert werden soll. Wie bei der Zusammendrückung eines Gases der Gasdruck zu überwinden ist, so muß auch beim Konzentrieren einer Lösung Arbeit gegen den osmotischen Druck geleistet werden. Das Konzentrieren kann z. B. geschehen durch Verdampfen oder Ausfrieren des Lösungsmittels.

Das Verdampfen eines Lösungsmittels wird um so schwerer vonstatten gehen, je größer der dabei zu überwindende osmotische Druck des gelösten Stoffes ist; je mehr gelöste Molekeln also auf eine bestimmte Menge Lösungsmittel vorhanden sind, um so mehr muß der Dampfdruck des letzteren sich vermindern.

Da der Dampfdruck einer Flüssigkeit auch deren Siedepunkt bestimmt, insofern das Sieden eintritt, wenn der Dampfdruck gerade den Atmosphärendruck überwinden kann, so muß die Flüssigkeit eine um so höhere Temperatur zur Erreichung des Siedepunktes annehmen, je mehr durch gelöste Molekeln der Dampfdruck vermindert ist; es wird also der Siedepunkt einer Lösung steigen proportional der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Zahl gelöster Molekeln.

Auch der Gefrierpunkt bzw. Schmelzpunkt einer Flüssigkeit steht in enger Beziehung zum Dampfdruck; denn am Schmelzpunkt, wo fester und flüssiger Körper miteinander im Gleichgewicht stehen, hat der Dampfdruck für beide den gleichen Betrag. Wird nun der Dampfdruck der Flüssigkeit durch in ihr gelöste Stoffe vermindert, so muß, da der Dampfdruck des festen Körpers mit der Temperatur sinkt, jetzt die Gleichheit des Dampfdruckes vom flüssigen und festen Körper, d. h. der Gefrierpunkt, bei tieferer Temperatur als beim reinen Lösungsmittel erreicht werden: d. h. der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels erniedrigt sich proportional der Zahl der in ihm gelösten Molekeln.

[1]) D. BERTHELOT, Zeitschr. Elektroch. 10, 621 (1904).

Diese Gesetze, deren genaue Ableitung und vielseitige Bedeutung näher zu besprechen, zu weit aus dem Rahmen dieser Darlegungen herausführen würde, waren schon zum Teil empirisch festgestellt, insbesondere durch die Untersuchungen von RAOULT, als die Lösungstheorie ihre Begründung erbrachte. Die hohe theoretische Bedeutung dieser Gesetze liegt darin, daß sie gestatten, mittelbar die Lösungstheorie, aus der sie abgeleitet sind, experimentell zu prüfen, da die der direkten Messung osmotischer Drucke meist entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten eine unmittelbare Prüfung der Theorie verhindern. In der Tat hat sie auf dieser Grundlage in äußerst zahlreichen Fällen beste Bestätigung gefunden.

Betrachten wir nun das Gesetz der Gefrierpunkterniedrigung etwas näher und bezeichnen wir mit ϑ_0 den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, mit ϑ den der Lösung, welche in 100 g des Lösungsmittels n Mol gelöster Substanz enthalten soll, so gilt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kn.$$

Hierin ist k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante. Ihre Bedeutung ergibt sich, wenn $n = 1$ wird; d. h. k ist die von 1 Mol irgend einer in 100 g des Lösungsmittels gelösten Substanz bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes. Man nennt diese Konstante k daher auch die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung". Berechnet man aus der in 100 g Lösungsmittel gelösten Substanzmenge G und dem aus der Molekularformel erhaltenen Molekulargewicht M nach $n = \frac{G}{M}$ die vorhandene Mol-Zahl und bestimmt den Gefrierpunkt von Lösung und Lösungsmittel, so muß man für die verschiedensten gelösten Stoffe bei dem gleichen Lösungsmittel für k denselben Wert erhalten. Andererseits steht, wie VAN'T HOFF (a. a. O.) nachwies, k in engster Beziehung zur absoluten Gefriertemperatur $T = 273 + \vartheta_0$ und der Schmelzwärme w von 1 g des Lösungsmittels in cal: es gilt

$$k = \frac{RT^2}{100 \cdot w}.$$

Setzt man hierin $R = 1{,}99$ cal oder rund $= 2$ cal, so wird

$$k = \frac{0{,}02\ T^2}{w}.$$

So also kann k auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; für Wasser z. B. hat sich k nach den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen zu 18,4 ergeben, während sich der Wert 18,5 aus der Schmelzwärme 80,3 cal berechnet.

Die Konstanz von k und die Übereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Werte von k gilt nun aber für Wasser nur, solange organische Verbindungen, wie Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, die gelösten Stoffe sind. Treten an deren Stelle Salze, Säuren oder Basen, so findet man die von ihnen bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Wassers meist ganz erheblich größer, als sie nach dem Betrage von k und nach der einfachsten Molekularformel des gelösten Stoffes in der Lösung gemäß der vorhandenen Mol-Zahl zu erwarten wäre. Auch übersteigt die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung die erwartete um so mehr, je geringer die Konzentration der untersuchten Lösung ist.

Da k sich sonst als von der Natur der gelösten Stoffe unabhängige Konstante erwiesen hat, liegt auch hier kein Grund vor, eine Änderung ihres Wertes für das Lösungsmittel anzunehmen. Dann folgt, daß hier bei diesen anomal sich verhaltenden Stoffen die Zahl der vorhandenen Molekeln größer sein muß, als man aus dem einfachsten Molekulargewicht des gelösten Salzes berechnet, und daß sie mit der Verdünnung der Lösung ansteigt. Ist die Mol-Zahl, welche sich aus dem einfachsten Molekulargewicht der gelösten Substanz ergibt, wieder gleich n, so gilt also jetzt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kin,$$

wo der Faktor $i > 1$ ist und diejenige Mol-Zahl bedeutet, welche wir je statt eines der einfachsten Molekularformel entsprechenden Mols in der Lösung als vorhanden annehmen müssen.

Zur Erläuterung hierfür können folgende, von ABEGG[1]) mit großer Sorgfalt durchgeführte Beobachtungsreihen an Rohrzucker einerseits, Chlorkalium andererseits dienen. Das Molekulargewicht des ersteren ergibt sich aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu 342, dasjenige des Chlorkaliums kann nicht kleiner als der Formel KCl entsprechend, also = 74,5, sein. Mit Hilfe dieser Zahlen sind nun aus den gelösten Substanzmengen die in 100 g Wasser vorhandenen Mol-Zahlen berechnet, andererseits sind die aus den beobachteten Gefrierpunkten unter Zugrundelegung des Wertes $k = 18{,}3$ gefundenen Mol-Zahlen, und daraus bei Chlorkalium das Verhältnis beider, also der Faktor i, angegeben.

Rohrzucker			Chlorkalium			
n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	n ber.	$\vartheta_0^0 - \vartheta$	n gef.	$\frac{n \text{ gef.}}{n \text{ ber.}} = i$
0,00422	0,0771°	0,00422	0,01165	0,4007°	0,02196	1,880
0,00341	0,0623°	0,00341	0,00583	0,2013°	0,01099	1,885
0,00300	0,0553°	0,00301	0,00286	0,1002°	0,00549	1,920
0,00258	0,0481°	0,00263	0,00145	0,0509°	0,00286	1,973
0,00174	0,0321°	0,00175	0,00118	0,0431°	0,00234	1,99
0,000877	0,0161°	0,00088	0,00049	0,0180°	0,00098	2,0

Während beim Rohrzucker die aus dem Molekulargewicht berechneten und die aus der Gefrierpunktserniedrigung gefundenen Mol-Zahlen n nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abweichen, steigen bei Chlorkalium die letzteren auf das doppelte der ersteren an.

Muß man nun in einer wässerigen Chlorkaliumlösung nach deren Gefrierpunkten i mal soviel Mol annehmen, als nach dem Molekulargewicht zu erwarten ist, so muß die Gasgleichung für diese Lösung die Form $P \cdot \frac{V}{i} = RT$ annehmen, wenn mit V wieder das von einem Mol eingenommene Volumen bezeichnet wird. Gilt nun für eine Lösung die Gleichung $PV = iRT$ so folgt, daß auch ihr osmotischer Druck, ihre Dampfdruckerniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung stets i mal so groß gefunden werden, als man nach dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, wie es sich aus der Summe der in der Molekel vereinigten Atomgewichte ergibt, erwarten sollte. Dies ist nun vom Versuch bei den wässerigen Lösungen von Salzen, Basen und Säuren durchaus bestätigt worden.

3. Grundzüge der elektrolytischen Dissoziationstheorie.[2])

Der Fall, daß eine gegebene Stoffmenge eine größere Molekelzahl liefert, als nach ihrem Molekulargewicht erwartet werden sollte, war mehrfach auch im

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 20, 207; Wiedem. Ann. 64, 486, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

[2]) Näheres s. OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl. II, 1, S. 772—807; Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl. 214—218; ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie, deutsch von G. EULER; VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 54—62, NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 351—380, Ferner ABEGG, Theorie d. elektrolytischen Dissoziation, AHRENS Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8; ROLOFF, Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Berlin bei JULIUS SPRINGER, 1902.

Dampfzustande hervorgetreten. Stoffe wie Salmiak, Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure, karbaminsaures Ammonium zeigen bekanntlich viel kleinere Gasdichten, als man nach ihrer einfachsten Molekularformel erwarten sollte. Diese „anomalen" Dampfdichten ergeben sich daraus, daß im Dampfzustande je eine Molekel der genannten Stoffe in mehrere einfachere Molekeln zerfallen kann, z. B.:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

$$NH_2 \cdot CO\,(ONH_4) \rightleftarrows CO_2 + 2\,NH_3\,.$$

Verläßt die Substanz den Dampfzustand, so treten ihre Zerfallprodukte wieder zu der nicht zersetzten, größeren Molekel zusammen. Einen solchen, umkehrbar sich abspielenden chemischen Zersetzungsvorgang nennt man eine Dissoziation: sie ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr eine mehr oder weniger große Zahl der unveränderten Molekeln mit ihren Zerfallsprodukten im chemischen Gleichgewicht steht.

Es liegt nun sehr nahe, auch für das in wässeriger Lösung sich ergebende Auftreten einer Molekelzahl, welche größer ist als die nach dem einfachsten Molekulargewicht zu erwartende, anzunehmen, daß jede Molekel in i Teilmolekeln zerfallen ist.

Für die Erkenntnis der Art dieser Teilmolekeln waren folgende Tatsachen bestimmend:

1. Der Faktor i nimmt stets nur für solche Lösungen einen von 1 wesentlich verschiedenen Wert an, welche den elektrischen Strom erheblich zu leiten vermögen. Dies gilt ganz allgemein, und zwar auch insofern, als Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, welche wie die in Äther, Benzol, Chloroform gelösten usw. den Strom nicht nennenswert leiten, auch hinsichtlich der Lösungsgesetze sich in diesen Lösungsmitteln ganz normal, also wie wässerige Rohrzuckerlösungen, verhalten.

2. Der Faktor i ist von der Lösungskonzentration abhängig und steigt mit zunehmender Verdünnung der Lösung, jedoch, wie auch obige Zahlen für wässerige Chlorkaliumlösungen zeigen, immer langsamer, und nähert sich in sehr hoher Verdünnung einfachen ganzen Zahlen. Diese häufig, aber nicht immer, bei Versuchen erreichbaren Grenzwerte von i sind stets gleich der maximalen Anzahl der Ionen, welche der betreffende Stoff überhaupt liefern kann. So konvergiert mit steigender Verdünnung der Faktor i für Salze vom Typus MX z. B. KCl, $MgSO_4$ gegen 2, vom Typus MX_2 bzw. M_2X z. B. $CaCl_2$, K_2SO_4 gegen 3, vom Typus M_4X z. B. K_4FeCy_6 gegen 5 usf.

Hieraus schloß Arrhenius (1887), daß die Stoffe, welche in Lösungen den elektrischen Strom zu leiten vermögen, in diesen Lösungen mehr oder weniger weit in ihre Ionen dissoziiert sind. Jedes dieser Ionen spielt in der Lösung dieselbe Rolle wie eine einzelne Molekel.

Das Vorhandensein so entstandener freier Ionen ist es also, welches die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte bedingt, und welches andererseits die auf Elektrolyte beschränkten Abweichungen von den sonst für Lösungen geltenden Gesetzen einfach zu deuten erlaubt.

Als Ionen können, wie wir sahen, sowohl Elementaratome wie zusammengesetzte Radikale auftreten. Die Ionen aber sind mit den Atomen der freien Elemente nicht etwa identisch, sondern nur mit ihnen isomer, durch ihren Energieinhalt von jenen erheblich verschieden.

Es haben sehr zahlreiche Gründe zu der zuerst 1881 von v. Helmholtz[1]) entwickelten Vorstellung geführt[2]), daß die Elektrizität, welche ebenso unzerstörbar ist wie die Materie, als eine Grundsubstanz angesehen werden darf, welche zwar

[1]) Faraday Lecture, Ges. Abhdlg. Bd. III, S. 97.
[2]) Vergleiche auch W. Nernst, Theoret. Ch. 4. Aufl. S. 389 ff.

masselos ist, aber ähnlich wie ein mit Masse behaftetes chemisches Element eine atomistische Struktur habe. Die den chemischen Atomen entsprechenden Strukturelemente der Elektrizität nennt man Elektronen. Es werden dann, wie wir zwei Elektrizitätsarten haben, auch zwei Arten von Elektronen, positive und negative Elektronen, anzunehmen sein; man bezeichnet sie mit $\oplus$ und $\ominus$. Während wir die letzteren, von Materie losgelöst, in den Kathodenstrahlen oder der β-Strahlung des Radiums frei vorhanden annehmen dürfen, scheinen positive Elektronen so fest an Materie gebunden, daß sie in freiem Zustande bisher nicht beobachtet wurden. Das Verschwinden der Elektrizität als solcher, die gegenseitige Neutralisation positiver und negativer Elektrizität besteht dann darin, daß $1\oplus$ und $1\ominus$ zu einer elektrischen indifferenten Molekel, dem Neutron $\oplus\ominus$, zusammentreten.

Ebenso wie nun verschiedene Elemente sich gemäß den Gesetzen der einfachen und multiplen Proportionen nach Atomen zu Molekeln von Verbindungen vereinigen, so können auch Atome bzw. Atomgruppen und Elektronen sich miteinander verbinden. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind die Ionen, welche also als Molekeln, bestehend aus Atomen und Elektronen, aufzufassen sind. Alsdann besagt das Faradaysche Gesetz nichts anderes, als daß auch bei der Bildung derartiger Verbindungen die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen gültig bleiben, und die Elektronen einwertigen Atomen äquivalent sind. Es kann also die Entstehung der Ionen aus Atomen durch chemische Gleichungen ausgedrückt werden, z. B.:

$$K + \oplus \rightarrow K^{\cdot}; \qquad Ni + 2\oplus \rightarrow Ni^{\cdot\cdot}$$
$$Cl + \ominus \rightarrow Cl'; \qquad SO_4 + 2\ominus \rightarrow SO_4''.$$

Bezeichnen hierbei die chemischen Symbole Grammatome bzw. Grammradikale, so bedeuten $\oplus$ bzw. $\ominus$ 96540 Coulombs positiver bzw. negativer Elektrizität.

In einem Ion besteht zwischen Atom und Elektron eine chemische Anziehung, welche überwunden werden muß, wenn durch Entziehung des Elektron aus dem Ion das Atom wieder zurückgebildet werden soll. Will man z. B. aus einer Nickelsalzlösung, in welcher ja $Ni^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist, Nickelmetall, also Ni, abscheiden, so sind dazu $2\ominus$ zur Neutralisation der $2\oplus$ eines $Ni^{\cdot\cdot}$ zuzuführen, und zwar unter einer Spannung, welche die Anziehung von Ni und $2\oplus$ zu überwinden vermag. Die hierfür aufzuwendende Energie entspricht dem Unterschiede im Energieinhalt von Ni und $Ni^{\cdot\cdot}$. Ebenso mißt z. B. die Spannung, welche $1\oplus$ besitzen muß, um 1 Cl' in Cl überzuführen, den in Elektrizität frei verwandelbaren Energieunterschied von Chloratom und Chlorion.

Wenn nun, wie wir oben sahen, zufolge dem Faradayschen Gesetz der Stromdurchtritt durch Elektrolyte so erfolgt, daß positive Ionen nach der Kathode, negative nach der Anode transportiert werden, so erfolgt ein Übertritt des Stromes aus dem Elektrolyten auf die Elektrode dadurch, daß an dieser vorhandene bzw. an ihr anlangende Ionen ihre Ladungen auf die Elektrode abgeben, also den Ionenzustand mit dem Elementarzustand vertauschen. Damit diese chemische Umwandlung geschehen kann, muß zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten eine Spannung bestehen, welche diesen Übertritt erlaubt und dem oben gekennzeichneten Energieunterschied zwischen dem zu entladenden Ion und dem zugehörigen, entladenen Atom mindestens entspricht.

Der Vorgang der Bildung von Ionen bei der freiwilligen Auflösung elektrisch neutraler Salze besteht nach diesen Vorstellungen darin, daß bei der Auflösung, also vor allem in Wasser, die Salzmolekel mit dem überall vorhandenen Neutron sich umsetzt, z. B.:

$$KCl + \oplus\ominus \rightarrow K^{\cdot} + Cl'.$$

Andererseits aber können positive und negative Ionen wieder miteinander reagieren, indem ihre Elektronen sich gegenseitig binden und die Salzmolekel zurückgebildet wird. Dadurch wird der Zerfall in die Ionen umkehrbar und verläuft nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht, z. B.:

$$KCl + \oplus\ominus \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'.$$

Hiermit wird die oben schon angezogene Analogie mit den Gasdissoziationen eine vollkommene, und man bezeichnet daher den Zerfall elektrisch neutraler chemischer Molekeln in Ionen als elektrolytische Dissoziation.

Über die Gründe, welche für das Eintreten einer solchen bestimmend sind, bestehen bisher nur Mutmaßungen.[1]) Soviel aber dürfte sicher sein, daß die elektrolytische Dissoziation auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz beruht, also wohl nicht ganz so einfach verläuft, als es nach obigen, nur dem Schema des Vorganges entsprechenden Gleichungen erscheint. Sehr wahrscheinlich ist es, daß die Ionen gewisse Anzahlen von Molekeln des Lösungsmittels zu binden vermögen.[2])

Als Folge dieser Wechselwirkung zwischen gelösten Salzen und Lösungsmittel könnte man es ansehen, daß je mehr das letztere überwiegt, also mit zunehmender Verdünnung, die elektrolytische Dissoziation fortschreiten muß. Zu demselben Schlusse gelangt man exakter durch die Überlegung, daß die Gasdissoziation um so vollständiger wird, je geringer der Gasdruck ist, die elektrolytische Dissoziation in Lösungen also mit abnehmendem osmotischen Druck, mit zunehmender Verdünnung, fortschreiten muß.

Bezeichnet man mit γ den Dissoziationgrad, d. h. den dissoziierten Anteil der gelösten Masse, so ist von je 1 Mol derselben noch der Anteil $(1 - \gamma)$ unzersetzt vorhanden. Bilde jede dissoziierende Molekel z Ionen, so liefert der dissoziierte Anteil von 1 Mol γz Ionen, welche jedes sich wie eine Molekel verhalten. Im ganzen sind also statt einer Molekel deren je $1 - \gamma + \gamma z$ vorhanden; diese Zahl bezeichneten wir oben mit i; es gilt also $i = 1 - \gamma + \gamma z$. Da, wie wir auf Seite 51 sahen, i mit wachsender Verdünnung zunimmt, gilt Gleiches auch von γ, was den eben vorgenommenen Überlegungen entspricht. Andererseits zeigt diese Rechnung, daß man mittels des z. B. aus Gefrierpunktsbestimmungen ermittelten Wertes von i auch auf den Dissoziationsgrad einer Lösung schließen kann.

4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation.

Als umkehrbarer Vorgang gehorcht die elektrolytische Dissoziation den das chemische Gleichgewicht beherrschenden Gesetzen, also bei konstant gedachter Temperatur vor allem dem Massenwirkungsgesetz. Dies besagt, daß wenn für eine chemische Reaktion:

$$A + B \rightleftarrows A' + B'$$

oder allgemeiner:

$$n_1 A + n_2 B + n_3 C \ldots \rightleftarrows n_1' A' + n_2' B' + n_3' C' \ldots$$

chemisches Gleichgewicht besteht, wo A, B, $C \ldots$ und A', B', $C' \ldots$ die am Vorgange beteiligten Molekelarten, n_1, $n_2 \ldots$, n_1', $n_2' \ldots$ die von den einzelnen

[1]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 13, 531 und Theoret. Ch. 4. Aufl., S. 373 u. 374; P. Walden, Zeitschr. f. phys. Ch. 43, 385 (1903); 46, 103 (1904); J. W. Brühl, ebenda 30, 1 (1899).

[2]) G. Ciamician, Zeitschr. phys. Ch. 6, 403 (1890); A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. 3, 267 (1893); A. Hantzsch und A. Vagt, Zeitschr. phys. Ch. 38, 705 (1901); W. Nernst, Götting. Nachr. 1900, Heft 1; F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Akad. 1902, 579; W. Biltz, Zeitschr. phys. Ch. 40, 185 (1902); Ber. d. D. chem. Ges. 37, 3036 (1904); H. Jones und F. Getman, Zeitschr. phys. Ch. 46, 244 (1904); 49, 385 (1904) und Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1511 (1904); E. Baur, Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 8.

Molekeln zum Umsatz erforderlichen Anzahlen bedeuten, und man mit c_1, c_2 ..., c_1', c_2' ... die Konzentrationen bezeichnet, in welchen A, B ..., A', B' ... im Gleichgewicht vorhanden sind, dann

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_1' \cdot c_2'} = K$$

oder allgemeiner:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \ldots} = K$$

ist, wo K eine bei gegebener Temperatur nur von der Natur des Vorganges abhängige Konstante, die Gleichgewichtskonstante, bedeutet.

Von den zahlreichen wichtigen Folgerungen, welche dieses Gesetz für die elektrolytische Dissoziation zu ziehen erlaubt, und von denen unten noch einige weitere zu erörtern sein werden, sollen hier nur wenige, später öfters zu benutzende, angeführt werden; diese beziehen sich auf den Einfluß eines Elektrolyten auf einen zweiten, welcher ein Ion mit ihm gemeinsam hat.

Nehmen wir zunächst zwei Elektrolyte I und II, etwa zwei Säuren von verschiedenen Dissoziationsgraden. Die Lösungen seien von ihrem Sättigungspunkte erheblich entfernt. Das gemeinsame Kation ist hier $H^{\cdot}$, während die Anionen X' und X_1' verschieden sind. Die in der Lösung entstehenden elektrolytischen Gleichgewichte sind dann:

$$1.\ HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X' \quad \text{und} \quad 2.\ HX_1 \rightleftarrows H^{\cdot} + X_1'.$$

Die Gesamtkonzentration von I sei c_1, die von II c_2; es sei zunächst jeder Elektrolyt für sich betrachtet, und zwar von jeder Lösung das gleiche Volumen V. Ist in solcher der Dissoziationsgrad β_1 bzw. β_2, so ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1 - \beta_1} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2^2 \cdot c_2}{1 - \beta_2} = K_2.$$

Löst man nun in der gedachten Lösung von I so viel der Säure II auf, daß auch hier die Gesamtkonzentration der Säure II wieder c_2 ist, während das Gesamtvolumen der gemeinsamen Lösung nicht merklich von V verschieden sei, so entsteht die Frage, ob und wie weit jetzt beide Säuren sich in ihrem Dissoziationsgrade beeinflussen. Bezeichnen wir diesen in der gemeinsamen Lösung für I mit γ_1 und für II mit γ_2, so ist die Gesamtkonzentration der $H^{\cdot}$ in dieser Lösung $c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2$, und diese ist für das elektrolytische Gleichgewicht jeder der beiden Säuren maßgebend. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_2}$$

also:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1 (1 - \gamma_2)}{\gamma_2 (1 - \gamma_1)}.$$

Sind die Säuren sehr wenig dissoziiert, so wird $1 - \gamma_2$ und $1 - \gamma_1$ je von 1 so wenig verschieden sein, daß ihr Quotient nahezu $= 1$ ist; dann wird angenähert

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}; \qquad \gamma_2 = \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}.$$

Da ferner

$$\frac{\beta_1^2 c_1}{1 - \beta_1} = K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

ist, folgt, wenn wieder in erster Annäherung $1 - \beta_1 = 1 - \gamma_1 = 1$ gesetzt wird,

$$\beta_1^2 c_1 = \gamma_1 \left(c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_1 \frac{K_2}{K_1} \right) = \gamma_1^2 \left(c_1 + c_2 \frac{K_2}{K_1} \right),$$

also das Verhältnis des ursprünglichen Dissoziationsgrades zu dem durch den Zusatz der Säure II veränderten:

$$\frac{\beta_1}{\gamma_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}},$$

d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten wird durch einen zweiten mit einem gemeinsamen Ion ist um so stärker vermindert, je mehr die Dissoziationskonstante und die Konzentration des letzteren die entsprechenden Größen des ersten Elektrolyten überragen. Die Ableitung gilt streng nur für schwach dissoziierte Elektrolyte. Der Sinn des Einflusses eines Elektrolyten auf einen gleichionigen wird aber auch bei stark dissoziierten Elektrolyten der gleiche bleiben.

Es wird nun später gezeigt werden, daß Säuren und Basen sehr verschieden stark, häufig sehr wenig dissoziiert sind, während die Alkalisalze der Säuren oder die Chloride der Basen stets etwa gleich, und zwar stark dissoziiert sind. Wir werden also die Dissoziation einer schwachen Säure durch ihr Alkalisalz, die einer schwachen Basis durch ihr Chlorid erheblich vermindern können. Da nun das Wasserstoffion das gemeinsame Merkmal der Säuren, die Konzentration des $H^{\cdot}$ in einer gegebenen Säurelösung das Maß ihrer „Stärke" ist, während die OH'-Konzentration in einer Basislösung deren Stärke als Basis mißt, so können durch die gedachten Zusätze ihrer Salze schwache Säuren bzw. Basen noch sehr viel weiter abgeschwächt werden. Eine starke, hoch dissoziierte Säure ist z. B. die Salzsäure, eine schwache die Essigsäure. Fügt man zu 1 Mol HCl in wässeriger Lösung 1 Mol $Na C_2 H_3 O_2$, so treffen hier im Wasser die Ionen $C_2 H_3 O_2'$ und $H^{\cdot}$ zusammen, aber in viel höherer Konzentration, als es die Dissoziationskonstante der Essigsäure erlaubt, es müssen also nach $H^{\cdot} + C_2 H_3 O_2' \rightarrow C_2 H_4 O_2$ Wasserstoffionen unter Bildung undissoziierter Essigsäure verschwinden, bis deren Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Die dann noch übrig bleibende $H^{\cdot}$-Konzentration kann man durch Zufügen eines Überschusses von Natriumacetat immer noch weiter vermindern; man kann hier also durch ein Neutralsalz ähnliche Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration bewirken, wie durch allmähliche Neutralisation mit einer Basis. Ähnlich kann man, da Ammoniak eine schwache Basis ist, durch Zusatz überschüssigen Chlorammoniums eine starke Basis abstumpfen.

Im Anschluß hieran sei der Einfluß eines gleichionigen Elektrolyten auf ein schwer lösliches Salz erörtert, also der Fall, wo die Lösung in bezug auf einen der beiden Elektrolyten gesättigt ist. Als Beispiel sei das so schwer lösliche Chlorsilber gewählt. Wird dieses mit reinem Wasser behandelt, so geht zwar sehr wenig, immerhin aber eine durch Schwefelnatrium noch nachweisbare Menge Chlorsilber in das Wasser über. Ist das Wasser mit Chlorsilber bei konstanter Temperatur gesättigt, so herrscht Gleichgewicht zwischen dem ungelöst gebliebenen festen und dem gelösten Chlorsilber. Dessen Konzentration ist jetzt eine ganz bestimmte, c_{AgCl}. Gelöstes Chlorsilber aber wird, zumal die Lösung hoch verdünnt ist, weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein. Zu dem Gleichgewicht, welches zwischen dem festen und dem ihm entsprechenden gelösten, undissoziierten Salz besteht, gesellt sich also noch ein zweites Gleichgewicht, zwischen dem letzteren und seinen Ionen: $AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$. Sei die Konzentration der $Ag^{\cdot}$ mit $c_{Ag^{\cdot}}$, die der Cl' mit $c_{Cl'}$ bezeichnet, dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cl'}}{c_{AgCl}} = \text{Konst.}$$

Da hierin aber in mit Chlorsilber gesättigten Lösungen c_{AgCl} bei konstanter Temperatur auch konstant ist, so kann der Nenner des Bruches in die Konstante mit einbezogen werden, und es ist $c_{Ag'} \times c_{Cl'} = \text{Konst.}$, d. h. das Produkt der Ionenkonzentrationen eines schwer löslichen Salzes (das Löslichkeitsprodukt) ist für seine gesättigte Lösung bei gegebener Temperatur konstant.

Fügt man nun etwa einem größeren Volumen der gesättigten Chlorsilberlösung einige Tropfen starker Chlorkaliumlösung hinzu, so wird die Konzentration der Chlorionen stark erhöht, der Betrag $c_{Cl'}$ steigt; da aber der Wert des Löslichkeitsproduktes stets konstant bleiben soll, muß $c_{Ag'}$ sinken, und zwar dadurch, daß Silberionen durch Vereinigung mit Chlorionen in undissoziiertes Chlorsilber übergehen. Da aber die Lösung in bezug auf dieses gesättigt ist, muß es sich ausscheiden. Ganz ebenso müßte sich das feste Chlorsilber vermehren, wenn man statt Chlorkalium einige Tropfen starker Silbernitratlösung der Chlorsilberlösung beifügt. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes in Wasser vermindert wird, wenn letzteres eines der Ionen dieses Salzes im Überschuß enthält, und zwar so weit, daß stets das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes seinen Wert konstant erhält. Würde es sich z. B. um einen Niederschlag wie $Ni(OH)_3$ handeln, so würde seine Löslichkeit proportional der dritten Potenz der OH'-Konzentration der Lösung abnehmen, da hier nach dem Massenwirkungsgesetz $c_{Ni'''} \times (c_{OH'})^3 = \text{Konst.}$ ist, usf.

Der entgegengesetzte Fall ist der, daß das der Lösung des schwer löslichen Salzes zugefügte leicht lösliche Salz mit jenem die Entstehung sogenannter komplexer Ionen herbeiführt. Als Beispiel kann Cyansilber dienen. Befindet sich solches in Berührung mit Wasser, also auch im Gleichgewicht mit seiner gesättigten wässerigen Lösung, und erhält diese einen Zusatz überschüssiger Cyanionen etwa durch Cyankalium, so wird nicht nur kein Cyansilber ausgefällt, sondern solches sogar gelöst. Diese Tatsache deutet man sich folgendermaßen: Cyanionen haben die Eigenschaft, mit Silberionen sich zu einem neuen, einem komplexen, Anion zu vereinigen:

$$Ag' + 2\,Cy' \rightleftarrows Ag\,Cy_2'.$$

Dieser Vorgang vermindert den Wert von $c_{Ag'}$, und zwar offenbar um so mehr, ein je größerer Überschuß von Cy' die Ag' in $Ag\,Cy_2'$ hinüberdrängt. Diese Verminderung der Ag'-Konzentration ist nun eine so bedeutende, daß das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag'} \times c_{Cy'} = \text{Konst.}$ nicht mehr erreicht ist; es muß also das undissoziierte Cyansilber neue Ionen liefern, und das feste Cyansilber jenes ergänzen, also in Lösung übergehen. Auf diese Weise können erhebliche Silbermengen in Cyankalilösung übergehen, und es ist leicht, eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium zu erhalten, welche in der Raumeinheit die gleiche Silbermenge wie etwa eine mäßig konzentrierte Silbernitratlösung enthält. Zwischen beiden besteht aber ein sehr beträchtlicher Unterschied; die letztere enthält die Ionen Ag' und NO_3', und da das Silbernitrat ein erheblich dissoziiertes Salz ist, enthält sie reichliche Mengen von Ag'. In der cyankalischen Lösung aber befindet sich das Silber wesentlich im Anion $Ag\,Cy_2'$, und nur insofern dieses sich mit seinen Bestandteilen Ag' und Cy' in das Gleichgewicht $Ag\,Cy_2' \rightleftarrows Ag' + 2\,Cy'$ setzt, hat die Lösung einen gewissen Gehalt an Ag'. Dieser ist nun tatsächlich ein so geringer, daß das Silberion in solcher Lösung nicht einmal mit Kaliumjodid gefällt werden kann, d. h. er ist ein noch geringerer als er in einer gesättigten Lösung des dem Chlorsilber an Löslichkeit noch weit nachstehenden Jodsilbers vorhanden ist.

Ähnliche Fälle sind sehr häufig, und die Komplexbildung kann die mannigfachsten Formen annehmen. Den bei fast allen Schwermetallen auftretenden komplexen Cyaniden, deren Anionen MCy_x in sehr verschiedenem Grade in Metall und Cyanionen dissoziieren können, reihen sich analoge, komplexe Chloride

wie $(NH_4)_2 SnCl_6$, $Na_2 PtCl_6$, komplexe Pyrophosphate, Thiosulfate, Oxalate, Tartrate usw. an. Wie komplexe Anionen bestehen auch komplexe Kationen: das Kupferoxydhydrat geht durch überschüssiges Ammoniak in Lösung, indem das tiefblaue, lösliche, komplexe Hydroxyd $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ entsteht.

Die komplexen Ionen sind in wässeriger Lösung stets im Gleichgewicht mit ihren Komponenten zu denken. Die hier auftretenden Konzentrationsverhältnisse der letzteren im Vergleich zu denen der komplexen Ionen sind von sehr verschiedener Größenordnung: je geringer verhältnismäßig die Konzentration der Spaltungsprodukte ist, um so höher erscheint die Komplexität des komplexen Ions.[1]) Bald sind komplexe Ionen so geneigt, zu zerfallen, daß sie nur in Gegenwart eines Überschusses eines der Komplexbildner bestehen. So sind z. B. Ionen von der Art des komplexen Kations $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ nur in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beständig, da sonst im Gleichgewichte $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4NH_3$ die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration so groß wird, daß gegenüber der durch $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$ bedingten OH'-Konzentration das Löslichkeitsprodukt von $Cu(OH)_2$ überschritten wird, und dieses ausfällt. Andere komplexe Ionen wie $FeCy_6'''$, $FeCy_6''''$, $CuCy_4'$ geben so geringe Konzentrationen ihrer Komponenten, daß diese letzteren, wie z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot}$ in den letztgenannten Fällen, überhaupt nicht oder nur schwer in solchen Lösungen qualitativ nachweisbar sind.[2]) In jedem Falle wird, ganz ähnlich wie bei dissoziierenden Gasen, meistens mit steigender Verdünnung der Komplexsalzlösung der Zerfall der komplexen Ionen fortschreiten. So gibt $PtCl_6''$ in konzentrierter Lösung von $Na_2 PtCl_6$ noch so wenig Cl', daß Zusatz von Silberion kein $AgCl$, sondern $Ag_2 PtCl_6$ bildet, während in verdünnter Lösung das Umgekehrte stattfindet.

---

[1]) Messende Versuche hierüber siehe vor allem in zahlreichen Arbeiten von R. ABEGG und von G. BODLÄNDER und ihren Mitarbeitern in der Zeitschr. f. anorganische Chemie und Zeitschr. f. Elektrochemie.

[2]) Näheres über diese Beziehungen vergl. in dem grundlegenden Werke von W. OSTWALD, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., Leipzig, sowie in dem Kapitel „Analytische Chemie", bearbeitet von W. BOETTGER im Handbuch für angewandte physikalische Chemie.

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

1. Wanderungsgeschwindigkeit und Überführungszahl.

Der Stromdurchgang durch einen Elektrolyten erfolgt, wie wir gesehen haben, dem Faradayschen Gesetze entsprechend, in der Weise, daß unter dem Einfluß der von außen zwischen den Elektroden erzeugten Spannungsdifferenz positive Ionen in der Richtung des positiven Stromes, negative Ionen in entgegengesetzter Richtung wandern und so Elektrizitätsmengen von einer Elektrode zur entgegengesetzten befördern.

Um diese Vorgänge der Ionenwanderung etwas genauer kennen zu lernen, denken wir uns zwei einander parallel angeordnete ebene Platinbleche als Elektroden in einen Elektrolyten tauchend und betrachten einen zur Strombahn senkrechten Querschnitt des Elektrolyten.

Fließt eine bestimmte Strommenge b durch einen metallischen Leiter, so kann man sich, wie oben dargetan, den Vorgang in der Weise verlaufend denken, daß immer gleich viel positive und negative Elektrizität, also immer $+\frac{b}{2}$ und $-\frac{b}{2}$ jeden Querschnitt durchfließt. Würden dieselben (in solcher einfachen Gestalt keineswegs immer notwendigen) Verhältnisse auch für den Stromdurchgang durch Elektrolyte gelten, so hieße das, daß durch den gedachten Querschnitt in jedem Augenblick auch gleich viele positive Ladungen auf Kationen und negative Ladungen auf Anionen sich gegeneinander bewegten, so daß also, wenn diese Ionen einwertig wären, gleich viel positive und negative Ionen in jedem Augenblick irgend einen Querschnitt des Elektrolyten passierten. Das aber könnte offenbar nur der Fall sein, wenn beide Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit sich durch den Elektrolyten zu bewegen vermöchten. Ihre Geschwindigkeit wird nun, da die treibende Kraft, das zwischen den Elektroden herrschende Potentialgefälle, für beide die gleiche ist, offenbar bedingt sein durch die ihrer Fortbewegung entgegenstehenden Reibungswiderstände. Vergleicht man aber unter diesem Gesichtspunkte z. B. die Kationen von Salzsäure, Chlorkalium und Pararosanilinchlorhydrat $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $C_{19}H_{18}N_3^{\cdot}$ miteinander, so leuchtet bei so großer materieller Verschiedenheit ein, daß, wenn selbst in einem Fall eine solche Gleichheit der Geschwindigkeiten von Anion und Kation vorhanden wäre, sie für andere Fälle keineswegs zuzutreffen brauchte, also jedenfalls keine allgemeine Eigenschaft wäre. Wir werden uns also vorzustellen haben, daß die Ionen eines Elektrolyten mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit begabt sind, also durch einen Querschnitt eines Elektrolyten in einer bestimmten Zeit bei demselben treibenden Potentialgefälle verschiedene Anzahlen positiver und negativer einwertiger Ionen, also auch verschiedene Mengen positiver und negativer Elektrizität, hindurchgehen.

Der elektrische Zustand eines Elektrolyten ist nun vor wie während der Elektrolyse ein völlig neutraler. Denn die elektrolytische Dissoziation erzeugt stets positive und negative Ionen in äquivalenter Menge, d. h. gleich viel positive und negative Ladungen, und die Elektrolyse entzieht, wie wir sehen, in jedem Augenblick dem Elektrolyten andererseits gleich viel positive und negative Ladungen.

Dieser Zustand kann nun auch durch die Verschiedenheit der Beweglichkeit von Kationen und Anionen während der Elektrolyse nicht gestört werden: denn geschähe dies, würde z. B. der eine Teil des Elektrolyten eine positive Ladung durch einen kleinen Überschuß an Kationen erfahren, so würden die hohen Ladungen, welche sich auf den Ionen befinden, sofort durch elektrische Abstoßung gleichartiger und Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen verhindern, daß diese Störung fortbestände. In Wirklichkeit tritt nun auch eine solche gar nicht ein, vielmehr besteht die Wirkung der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nur darin, daß die Konzentration des Elektrolyten in der Nähe der Elektroden Veränderungen erfährt, welche nicht allein vom Faradayschen Gesetze, sondern auch vom Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen abhängen.

Diese Verhältnisse können sehr gut an einem von Le Blanc gegebenen konkreten Beispiel überblickt werden. Sei (Fig. 36) $AEFB$ eine elektrolytische Zersetzungszelle, und seien AE und BF die gedachten, aus Platinblech bestehenden Elektroden zugleich zwei parallele Wände dieser Zelle. Sie sei durch zwei poröse, den Elektroden parallele Zwischenwände C und D in drei gleiche Teile geteilt: die Porosität von C und D sei eine solche, daß sie dem Durchtritt des Stromes, also von Ionen, nicht hindert, die mechanische Vermischung des Elektrolyten in den drei Abteilungen aber nicht zuließe. Als Elektrolyt diene Salzsäure, deren Kationen H', wie wir vorwegnehmen wollen, etwa 5 mal so schnell zu wandern vermögen als ihre Anionen Cl'. Es sollen nun 96540 Coulombs den Elektrolyten durchfließen; dadurch wird an der Kathode A zunächst 1 Grammatom Wasserstoff vom Strome abgeschieden. Nehmen wir nun einen Querschnitt des Elektrolyten unmittelbar an der Kathode an, so werden durch ihn in der gleichen Zeit 5 mal so viel H'-Ionen als Cl'-Ionen hindurchtreten können: von den 96540 Coulombs, welche ihn durchfließen, werden also $^5/_6$ durch Wasserstoffionen der Kathode zugeführt, während $^1/_6$ von den Chlorionen in entgegengesetzter Richtung auf die Anode zu transportiert wird. Diese letzteren aber lassen nun die ihnen äquivalenten, also $^1/_6$ von 96540 Coulombs tragenden Wasserstoffionen an der Kathode zurück, und so liegt in dem gedachten unmittelbar vor der Kathode sich befindenden Querschnitt ein ganzes Grammion Wasserstoff für die Entladung an der Kathode verfügbar vor, obgleich nur $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff auf die Kathode zugewandert sind. Die Wirkung dieser durch die Ionenwanderung unmittelbar an der Kathode geschaffenen Zustände ist also dieselbe, als träte die ganze Strommenge als negative, die positiven Ladungen der Kationen neutralisierende Elektrizität an der Kathode in den Elektrolyten, wie man angesichts des Faradayschen Gesetzes zunächst anzunehmen geneigt wäre.

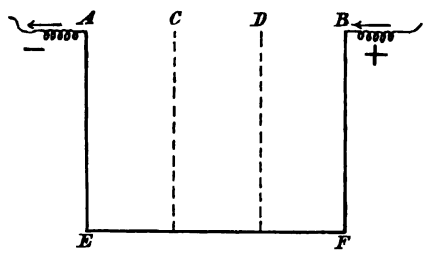


Fig. 36.

Betrachten wir nun den Querschnitt C. Auch durch diesen werden die 96540 Coulombs, und zwar zu $^5/_6$ in der Richtung nach der Kathode von den positiven, zu $^1/_6$ in der Richtung nach der Anode von den negativen Ionen

transportiert: es werden hier $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff in den Abteil AC einwandern und $^1/_6$ Grammionen Chlor aus diesem aus und in den Abteil CD einwandern. Wenn jeder Abteil ursprünglich z. B. 10 Grammolekeln Chlorwasserstoff gelöst enthielt, so sind also in Abteil AC

durch kathodische Wasserstoffabscheidung verloren	$-1\ H^{\cdot}$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\,^5/_6 H^{\cdot}$
also Gesamtverlust an $H^{\cdot}$	$^1/_6 H^{\cdot}$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^1/_6 Cl'$.

Mithin ist im Abteil AC genau so viel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der elektrisch neutrale Zustand also erhalten geblieben, und die Menge des Elektrolyten um $^1/_6$ Äquivalent HCl vermindert worden.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Betrachtung des Abschnittes BD. Durch einen an der Anode liegenden Querschnitt des Elektrolyten wird nur $^1/_6$ Grammion Chlor auf die Anode zuwandern. Dagegen werden $^5/_6$ Grammion Chlor, welche von den nach der Kathode wandernden $^5/_6$ Grammion Wasserstoff zurückgelassen sind, an der Anode die zugewanderten Chlorionen zur Menge von 1 g-Äquivalent Cl'-Ion ergänzen, welches ja entladen werden muß, wenn 96540 Coulombs die Anode passieren. Durch den Querschnitt D treten nun $^1/_6$ Grammion Chlor in den Abteil BD, während $^5/_6$ Grammion Wasserstoff ihn durch Übertritt nach CD verlassen. So ergibt sich für BD folgende Bilanz:

durch anodische Chlorentladung verloren	$-1\ Cl'$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\,^1/_6 Cl'$
also Gesamtverlust an Cl'	$^5/_6 Cl'$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^5/_6 H^{\cdot}$.

Es sind also auch im Anodenraum genau soviel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der Salzsäureverlust durch Elektrolyse beträgt aber hier $^5/_6$ Äquivalent HCl.

Im Abteil CD aber ist die Konzentration unverändert geblieben, denn es sind durch C genau soviel $H^{\cdot}$ und Cl' aus- bzw. eingewandert, wie durch D ein- bzw. ausgewandert. Dieses Verhalten eines Zwischenabteils ist offenbar notwendig, damit die oben betrachteten Verhältnisse ohne Trübung in die Erscheinung treten. Diese zeigen, daß, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten von $H^{\cdot}$ und Cl' sich wie 5:1 verhalten, die Salzsäureverluste an der Kathode und an der Anode $^1/_6$ und $^5/_6$ betragen, sich also wie 1:5 verhalten.[1]) Die obige Darlegung kann, sofern nur an beiden Elektroden die elektrolytischen Produkte den Ionenzustand verlassen und nicht durch sekundäre Umsetzungen wieder in den Elektrolyten zurückkehren, beliebig verallgemeinert werden, und man gelangt so zu dem Satz:

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion ist gleich dem Verhältnis der Elektrolytverluste an der Anode zu dem an der Kathode.

Noch allgemeiner und der experimentellen Bearbeitung besser zugänglich ist die Betrachtungsweise in folgender Form: Wenn z. B. an einer Kathode, der zugeführten Strommenge nach, 1 Äquivalent eines Kations abgeschieden ist, so müßte, wenn keine Zuwanderung stattgefunden hätte, der Verlust an der Kathode 1 Äquivalent betragen. Ist nun aber statt dessen nur ein geringerer Verlust, etwa im Betrage von n Äquivalenten, an der Kathode durch chemische Analyse der Kathodenlösnng nachweisbar, so kommt das daher, daß $(1 - n)$ einwertige Kationen eingewandert sind, mithin n einwertige Anionen ausgewandert sein müssen, damit die zur Abscheidung von 1 Äquivalent erforderliche Elektrizitätsmenge auch durch

[1]) In sehr anschaulicher Weise lassen sich diese Beziehungen an einem von E. MÜLLER (Zeitschr. Elektroch. 6, 589 (1900)) konstruierten Modell erläutern.

einen als Grenze der Kathodenlösung gedachten Querschnitt durchgegangen ist. Kationen und Anionen beteiligen sich dann also an der Überführung des Stromes im Verhältnis $\frac{1-n}{n}$. Sei die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations mit l_K, die des Anions mit l_A bezeichnet, so ergibt sich:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n}.$$

Die Grundlage für die eben angestellten Überlegungen ist theoretisch und experimentell durch die für die Elektrochemie höchst bedeutungsvollen, bereits 1853—1859 durchgeführten, Untersuchungen von W. HITTORF[1]) gelegt werden.

2. Bestimmung der Überführungszahl.

Für die Bestimmung der von HITTORF als die Überführungszahl bezeichneten Größe n trifft man eine Anordnung, wie sie den bei der Herleitung dieser Dinge gemachten Voraussetzungen, also dem Schema der Figur 36 entspricht. Es ist nämlich dazu erforderlich, daß Kathoden- und Anodenraum während des Versuches durch einen Zwischenraum unveränderter Konzentration getrennt bleiben, und daß man Kathoden- oder Anodenlauge oder beide zwecks Analyse aus dem Apparat entfernen kann, ohne daß dabei die in ihnen eingetretenen Konzentrationsänderungen gestört würden.

Diesen Zwecken entsprechen eine ganze Reihe von Apparaten, welche HITTORF u. a. benutzten.[2]) Sehr genaue Bestimmungen von Überführungszahlen sind in der neueren Zeit von H. JAHN und seinen Schülern ausgeführt worden. Der dabei benutzte Apparat sei als Beispiel eines für solche Versuche sehr geeigneten hier beschrieben[3]), Fig. 37. Die Anordnung besteht aus dem konischen Kolben A, in dessen Hals bei H ein kurzes, weites Glasrohr B eingeschliffen ist. Dieses setzt sich fort in dem U-Rohr C, welches an seinem Ende bei D erweitert ist. Hier befindet sich das tabakpfeifenartig gestaltete, durch einen Stopfen getragene Glasrohr E, welches, mit Quecksilber gefüllt, als Kathode dient, gegebenenfalls auch durch eine anders eingerichtete Metallelektrode ersetzt werden könnte. Die Anode wird durch den Tubus G in A dicht eingeführt; es darf an ihr keine Gasentwicklung eintreten, welche die vom Strom geschaffenen Konzentrationsänderungen stören würde. Deshalb benutzt man lösliche Anoden, und zwar aus amalgamiertem Kadmium oder Zink. Das Arbeiten mit diesem Apparat gestaltet sich folgendermaßen: In den Kolben A wird zunächst in G die Anode eingesetzt und alsdann der Kolben für sich, mit einem besonderen, eingeschliffenen Stopfen verschlossen, gewogen. Darauf

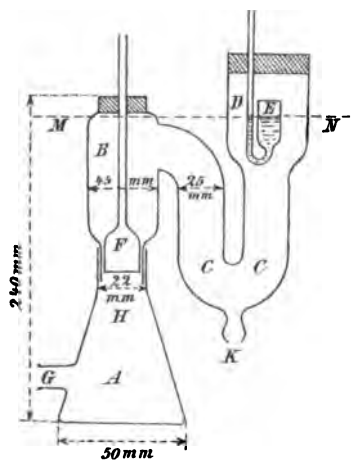


Fig. 37.

[1]) Pogg. Ann. 89, 177; 98, 1; 103, 1; 106, 388 und 513; s. auch OSTWALDS Klassiker Bd. 21 und 23. Neuerdings Zeitschr. f. Elektroch. 8, 481 (1902); Zeitschr. physik. Ch. 39, 613 (1902) und 43, 238 (1903).

[2]) Z. B. W. NERNST und W. LÖB, Zeitschr. phys. Ch. 2, 948 (1888); A. A. NOYES, ebenda 36, 69 (1901). Über ein auf etwas anderer Grundlage beruhendes Verfahren zur Bestimmung von Überführungszahlen vgl. W. NERNST, Zeitschr. El. 3, 308 (1897); B. D. STEELE, Zeitschr. phys. Ch. 40, 689; R. ABEGG und W. GAUSS, ebenda 40, 737 (1902).

[3]) K. HOPFGARTNER, Zeitschr. phys. Ch. 25, 119 (1898).

wird der Teil B auf A eingesetzt und nun, nachdem bei K das Ansatzrohr mittels Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen ist, die zu elektrolysierende Lösung bis zur Höhe MN eingefüllt, der den in ihm beweglichen Glasstopfen F tragende Stopfen auf B und der die Kathode tragende Stopfen auf D angebracht, E so verschoben, daß es ein wenig unter das Lösungsniveau taucht, und nun die Elektrolyse begonnen. Dabei ist in den Stromkreis ein Silbercoulometer eingeschaltet. Nachdem ein schwacher Strom längere Zeit gewirkt hat, wird er unterbrochen, und der Stopfen F, welcher während der Elektrolyse sich im oberen Teile von B befand, herabgeschoben, so daß er B abschließt. Darauf wird der Hahn bei K geöffnet, so daß die Lösung aus D und C hier abfließt, während diejenige des unteren Teiles von B hier zurückbleibt. Nunmehr wird die Verbindung von B mit A aufgehoben, A wieder durch seinen Glasstopfen verschlossen und gewogen. Da man aus der vom Silbercoulometer gemessenen Strommenge die von der Anode in Lösung gegangene Metallmenge kennt, gibt diese zusammen mit der Gewichtszunahme von A gegen sein Leergewicht das Gewicht der Anodenlösung; von dieser kann man nun aliquote Teile analysieren. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Anodenlösung vor und nach der Elektrolyse ergibt sich dann die gesuchte Überführungszahl. Dabei muß die Analyse des in B verbliebenen Lösungsrestes zeigen, daß hier die Konzentration unverändert geblieben ist.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung angeführt, bei welchem die Überführungszahl des Anions im Chlornatrium ermittelt werden soll. Die ursprüngliche Lösung enthielt in 100 g 0,20813 g $NaCl$; nach der Elektrolyse, bei welcher 0,4125 g Silber im Silbercoulometer abgeschieden wurden, enthielt die mittlere Schicht noch 0,20810% $NaCl$ und die Anodenflüssigkeit 0,13747 g Cl in 100 g und wog abzüglich der von der Zinkanode gelösten Metallmenge 718,96 g. Hätte nun der Vorgang bei der Elektrolyse etwa nur darin bestanden, daß $Na^{\cdot}$ von der Anode fort nach der Kathode gewandert und an ihre Stelle durch Lösung der Anode nur die äquivalente Zinkmenge getreten wäre, so müßte die Anodenlösung nach der Elektrolyse genau so viel Prozent Cl enthalten wie vorher. Es berechnet sich aber die Anfangsmenge von Cl in der ganzen Anodenlösung zu

$$0{,}90675 \text{ g},$$

während nachher vorhanden sind $0{,}98835$ g,

$$\text{also } + 0{,}08160 \text{ g},$$

d. h. es sind 0,0816 g Cl in den Anodenraum eingewandert. Würde nun der ganze Strom von den Cl' transportiert sein, so hätte eine Vermehrung des Cl' an der Anode um die zu 0,4125 g Ag äquivalente Menge, d. h. um 0,1355 g vor sich gehen müssen. Tatsächlich treten aber von diesem Zuwachs nur 60,3% ein, und nur dieser Anteil des Stromes wurde von den Cl' der Anode zugeführt; in die Strommenge 1 teilten sich also in der Chlornatriumlösung $Na^{\cdot}$ und Cl' im Verhältnis 0,397 : 0,603, d. h. die Überführungszahl des Anions ist zu 0,603 gefunden.

In dieser Weise sind zahlreiche Bestimmungen von Überführungszahlen ausgeführt, deren zuverlässigste Ergebnisse in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind.[1]) Sämtliche Daten beziehen sich auf Anionen; in der ersten Horizontalspalte bedeutet m die in 1 Liter vorhandene Anzahl Grammäquivalente der betreffenden Salze.

[1]) Die Übersicht enthält die meisten der von F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN (Leitvermögen der Elektrolyte S. 201) 1898 als die zuverlässigsten bezeichneten Werte und ist ergänzt nach den inzwischen von W. BEIN, Zeitschr. physik. Ch. 27, 1 (1898), von H. JAHN und seinen Mitarbeitern ebenda 37, 673 (1901) und von A. A. NOYES ebenda 36, 63 (1901) und 43, 49 (1903) ausgeführten sehr sorgfältigen Bestimmungen, deren Ergebnisse LE BLANC (Elektrochemie 3. Aufl. 1903, S. 73) für bestimmte Konzentrationen interpoliert hat. Die von letzterem den KOHLRAUSCH-HOLBORNschen Werten hinzugefügten Zahlen sind von jenen dadurch unterschieden, daß jene mit * bezeichnet sind.

=	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
$K\{Cl, Br, J\}$, NH_4Cl	0,503	0,503	0,503	0,508*	0,509*	0,513*	0,514*	0,515*	0,515*	0,516*	—
$Na\{Cl, Br\}$	0,604	0,604	0,604	0,617*	0,620*	0,626*	0,637*	—	—	0,646*	—
$LiCl$	0,670	0,670	0,680	0,687	0,697	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,497*	0,496*	0,492*	0,487*	0,482*	0,479*	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615*	0,614*	0,612*	—	—	—	0,603*	0,585*
$AgNO_3$	0,528	0,528	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33*	0,33*	0,33*	—	—	—	—	0,335*
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	—	—	—	—	0,422*	0,421*	0,417*	—
KOH	—	—	—	0,735*	0,736*	0,738*	0,740*	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	0,81*	0,82*	0,82*	0,82*	0,825*	—	—	—	—
HCl	0,166	0,166	0,164	0,172*	0,172*	0,173*	0,176*	—	—	0,200*	—
HNO_3	0,170	0,170	0,170	0,170	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}BaCl_2$	—	—	0,558	—	0,585	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}CaCl_2$	—	—	—	—	—	—	0,686*	0,695*	—	0,710*	0,737*
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	—	—	0,504	—	0,507	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,74*	0,75*	—	0,760*	—
$\frac{1}{2}CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,634	0,672	0,696*	0,714*	0,720*	—	—
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	—	—	—	—	—	0,182*	0,174*	—	—	0,170*	—

Die Überführungszahlen sind, wie HITTORF nachwies, Konstanten der betreffenden Elektrolyte, sie sind nur von deren Natur, Konzentration und Temperatur abhängig und unabhängig von willkürlich zu wählenden elektrischen Größen z. B. der Stromstärke.

Von der Natur und Zusammensetzung der Ionen werden die Überführungszahlen nach ähnlichen Gesetzen wie andere physikalische Eigenschaften chemischer Körper beeinflußt.[1]) Für den Gebrauch genügt es, bezüglich der bei Elektrolysen zumeist in Frage kommenden anorganischen Ionen auf die vorstehende Zusammenstellung hinzuweisen, welche zeigt, daß die gleichen Anionen, soweit die untereinander verhältnismäßig wenig verschiedenen Halogene und Reste anorganischer Sauerstoffsäuren in Frage kommen, in den freien Säuren die geringsten (etwa 0,2), in den Kalium- und Ammoniumsalzen um 0,5, sonst um 0,6 liegende Werte der Überführungszahlen bei gewöhnlicher Temperatur aufweisen, woraus folgt, daß von den Kationen das $H^{\cdot}$ bei weitem am schnellsten, die $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ etwa ebenso schnell wie Cl' oder NO_3', die $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ usw. aber langsamer als diese zu wandern vermögen. Von den Anionen zeigt nur das OH' insofern ein besonderes Verhalten, als seine Überführungszahl gegenüber den gleichen Kationen erheblich größer ist als die der Cl', NO_3' usw., es also in seiner Wanderungsgeschwindigkeit diesen stark überlegen ist.

Von der Konzentration sind die Überführungszahlen nicht unabhängig; bald steigen sie, bald fallen sie mit dieser, jedoch stets so, daß sie bei niederer Konzentration konstant werden. Näheres zeigt obige Tabelle. Man kann sich vorstellen, daß bei höherer Konzentration des Elektrolyten die Ionen einander so nahe sind, daß sie sich gegenseitig durch elektrostatische Wirkungen in ihrer

[1]) Vgl. die umfassenden Studien von G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 13, 191, 289 (1894).

Beweglichkeit beeinflussen, während bei fortschreitender Verdünnung sie zwar relativ im Verhältnis zu der undissoziierten Menge des Elektrolyten etwas zahlreicher werden, aber doch immer weiter auseinander rücken, so daß nur die ihnen entgegenstehenden Reibungswiderstände ihre Beweglichkeit beeinflussen. Auch ändert sich ja bei geringen Elektrolytkonzentrationen das Medium nicht mehr so stark bei weiterer Verdünnung.

Eine Temperatursteigerung beeinflußt die Überführungszahlen in wechselnder Weise[1]). Bei einatomigen, einwertigen Ionen wirkt sie dahin, daß die Überführungszahl sich dem Werte 0,5 nähert, daß also die relative Verschiedenheit in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen immer mehr verschwindet.

Die Bestimmung der Überführungszahlen ist vielfach ausschlaggebend für die experimentelle Erkennung der Art der Ionen, welche in einem Elektrolyten vorliegen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Schwefelsäure entsteht, wie wir sahen, an der Anode Sauerstoff; aus dem Umstand aber, daß in der Anodennähe die Konzentration der Schwefelsäure ansteigt, folgt, daß SO_4'' hierher vom Strome überführt wird. Auf solcher Grundlage stellte Hittorf durch seine Messungen z. B. fest, daß in der Lösung des Doppelsalzes $KAgCy_2$ das Silber zur Anode wandert, während an der Kathode die Konzentration der Kaliumionen ansteigt. Daraus folgt, daß, wie wir oben für die Lösung von Silbercyanid in Cyankali schon uns vorstellten, das Salz $KAgCy_2$ die Ionen $K^{\cdot}$ und $AgCy_2'$ bildet. Die mit letzterem Anion im Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\ Cy'$ befindlichen und aus ihm fortwährend nachgebildeten kleinen Mengen von $Ag^{\cdot}$ sind ein Teil des Materials, aus welchem die bei der Elektrolyse des gedachten Salzes an der Kathode vorsich gehende Silberabscheidung sich vollzieht[2]).

Haben wir mehrere Salze, also auch mehrere Kationen oder Anionen nebeneinander in einem Elektrolyten, so entsteht die Frage, wie diese alsdann an der Stromleitung teilnehmen werden. Die Antwort darauf kann keine andere sein, als daß alle zum Stromtransport befähigten Ionen sich auch daran beteiligen werden in dem Maße, wie ihre Konzentrationen und ihre relativen Beweglichkeiten die Möglichkeit hierzu an die Hand geben. Daß dies tatsächlich der Fall ist, hat Hittorf bei einer Lösung erwiesen, welche gleichzeitig Chlorkalium und Jodkalium enthielt. Da deren Anionen nach obiger Tabelle die gleiche Überführungszahl besitzen, ist zu erwarten, daß von beiden Anionen keines vor dem anderen vom Strome bevorzugt, ihre relative Konzentration im ganzen Elektrolyten bei Stromdurchgang unverändert bleiben wird. Dies hat auch der Versuch bestätigt. An der Anode wird in diesem Falle aber nur Jod abgeschieden, obgleich Chlorion ebenso wie Jodion auf sie zuwandert. Dieser Fall zeigt ebenso wie die beiden erwähnten der Schwefelsäure und Kaliumcyanids, daß die auf eine Elektrode hinwandernden Ionen durchaus nicht auch an ihr abgeschieden zu werden brauchen. Vorher sahen wir, daß die auf eine Elektrode durch einen zu ihr parallelen Querschnitt des Elektrolyten hinwandernde Ionenmenge nicht identisch ist mit der an dieser Elektrode im gleichen Augenblick entladenen Ionenmenge. Daß Ähnliches auch bezüglich der Art der Ionen gilt, ist nun auch verständlich. Denn das Hinwandern verschiedener Ionen nach einer Elektrode hängt allein von den ihrer Bewegung im Lösungsmittel entgegenstehenden Widerständen ab, die Abscheidung der Ionen aber, wie wir oben sahen, von dem Energieunterschiede zwischen Ion und Atom und der Spannung zwischen Elektrode und Lösung. Das sind aber ganz verschiedene Dinge, welche in keiner unmittelbaren Beziehnng zueinander stehen.

[1]) Sitzungsbericht d. Berl. Ak. 26 (1902) 572.

[2]) Daneben erfolgt sie wahrscheinlich auch durch unmittelbare Einwirkung des Stromes auf an der Kathode vorhandene $AgCy_2$-Ionen (vgl. unten, Kapitel 9, 4).

3. Praktische Anwendungen.

Die Verteilung des Stromes zwischen zwei in der gleichen Lösung vorhandenen Elektrolyten[1]) ist von hoher technischer Bedeutung, wie wir bei Besprechung der Alkalichloridelektrolyse noch näher sehen werden. Hier seien nur einige anderen aus den Überführungsverhältnissen sich ergebenden praktischen Folgerungen erörtert.

Denken wir uns z. B. eine verdünnte Schwefelsäure, welche zwischen Platinelektroden elektrolysiert werde, und es sei Anoden- und Kathodenabteil durch ein poröses, unangreifbares Tondiaphragma voneinander getrennt. Dann werden die während des Stromdurchganges an den Elektroden auftretenden Gase durch ihre Bewegung die Lösung in jedem Abteil auf einer in sich gleichmäßigen Konzentration erhalten. Da nun die Überführungszahl für Schwefelsäure etwa 0,2 ist, so wird an der Kathode auf 1 entweichendes $H^{\cdot}$ nur 0,8 wieder ergänzt, hier verdünnt sich also die Schwefelsäure, indem 0,2 H aus dem Kathodenraum sich entfernen und zugleich 0,2 Äquivalent SO_4'' auswandern. An der Anode wird auf 1 entladenes Äquivalent 0,2 Äquivalente SO_4'' zugeführt; da aber hier kein SO_4 den Elektrolyten verläßt, sondern das SO_4'' sich hier so verhält, als würde es entladen und zerlegte dann alsbald das Wasser im Sinne der Gleichung:

$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O \quad ,$$

so haben wir nach Abscheidung von $\frac{1}{2}O$ an der Anode eine Vermehrung um 0,2 Äquivalente Schwefelsäure, und wir können somit die Anodensäure auf Kosten der Kathodensäure konzentrieren. Ähnlich wird sich Kalilauge im Kathodenraum bei der Elektrolyse konzentrieren. Bei einer mit Diaphragma vor sich gehenden elektrolytischen Oxydation oder Reduktion wird man also bei Gegenwart von Sauerstoffsäure mit deren Konzentrationsvermehrung im Anodenabteil, bei Gegenwart von Alkali mit seiner Anreicherung im Kathodenabteil zu rechnen haben.

Ein Neutralsalz kann man, wenn Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, in Basis und Säure zerlegen; doch werden alsdann die entstandenen $H^{\cdot}$ und OH' sich alsbald überwiegend des Stromtransportes bemächtigen und sich da, wo sie zusammentreffen, zu Wasser vereinigen. Die gedachte Trennung wird daher nur unvollkommen und mit sehr schlechter Stromausbeute erfolgen. Eine Ausnahme bilden solche Fälle, wo im Anodenraum infolge von Kondensation zwischen Neutralsalz und Säure die letztere immer wieder verschwindet. Dies liegt z. B. beim Kaliumchromat vor. Bringt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes in eine als Anodenraum dienende, mit einer Platinanode versehenen Tonzelle und stellt diese in verdünnte Kalilauge, in welche ein Eisenblech als Kathode taucht, so kristallisiert während des Stromdurchganges in der Anodenzelle Kaliumbichromat aus und vermehrt sich in der Kathodenlösung die Konzentration des freien Alkalis[2]). Ist dessen Menge hier so groß geworden, daß sie gegenüber dem angewandten Kaliumchromat der Gleichung $2\,K_2CrO_4 \rightarrow K_2O + K_2Cr_2O_7$ entspricht, so ist die Operation beendet. An der Anode entsteht Sauerstoff und freie Chromsäure, welche hier aber infolge des Vorganges $2\,CrO_4'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$ alsbald wieder verschwindet, so daß als Kationen nur $K^{\cdot}$ nach der Kathode wandern und hier, während Wasserstoff entweicht, die Konzentrationsvermehrung des Kalihydrats bewirken. Als Anionen befördern den Strom in der Kathodenabteilung die OH', im Anodenraum die CrO_4'' bzw. Cr_2O_7''. Würde in den Poren des Diaphragmas nur KOH enthalten sein, so würden nach der hier geltenden Überführungszahl des $OH' = 0{,}74$ nur 26% des

[1]) Theoretische Untersuchungen hierüber siehe: A. SCHRADER, Zeitschr. f. Elektroch. 3, 498 (1897); K. HOPFGARTNER, Zeitschr. phys. Ch. 25, 115 (1898); H. HOFFMEISTER, Zeitschr. phys. Ch. 27, 344 (1898); J. G. MACGREGOR, Zeitschr. Elektroch. 6, 349 (1899); 7, 26 (1900).

[2]) C. HAEUSSERMANN, Zeitschr. angew. Ch. 1893, 363.

Stromes von den $K^{\cdot}$ in den Kathodenraum befördert, der Zuwachs an Alkali und also auch an Bichromat nur mit 26% Stromausbeute erfolgen. Wäre andererseits (etwa durch freiwillige Diffusion immer wieder ergänzt) nur CrO_4'' in den Poren des Diaphragmas, und setzen wir dessen Überführungszahl gleich der von SO_4'' in $K_2SO_4 = 0{,}50$, so würden 50% des Stromes durch Zufuhr von $K^{\cdot}$ die Vermehrung der Alkalität im Kathodenraum herbeiführen. Tatsächlich befinden sich sowohl OH' wie CrO_4'' im Diaphragma und teilen sich in den Transport des negativen Stromes, dadurch kommt es, daß der tatsächliche Zuwachs an Alkali und Bichromat etwa 40—45% der vom Strome an der Kathode und Anode insgesamt erzeugten Menge von freiem Alkali und freier Säure entspricht. Angesichts dieser geringen Stromausnutzung und der Notwendigkeit von Platinanoden kann dieses elegante Verfahren mit der rein chemischen Gewinnungsweise von Bichromat scheinbar nicht erfolgreich in Wettbewerb treten, obgleich diese, unter Verbrauch von Schwefelsäure arbeitend, zunächst nur ein mit Kaliumsulfat gemischtes Bichromatpräparat liefert, während bei der Elektrolyse reines Bichromat und dazu, von ihm räumlich getrennt, das wertvolle Kalihydrat entsteht

4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes.

Eine weitere wichtige Anwendung hat die Lehre von der Ionenwanderung in der Theorie gefunden, durch welche W. NERNST[1]) die vom Strome auf organisierte Gewebe ausgeübten Reizwirkungen zu deuten versucht hat. Diese kommen hiernach dadurch zustande, daß der Strom in den durch ihren Salzgehalt die elektrische Leitfähigkeit bedingenden, die Gewebe erfüllenden Flüssigkeiten Konzentrationsverschiebungen hervorruft. Die Möglichkeit solcher ist dadurch gegeben, daß der Organismus von zahllosen Membranen durchsetzt ist, welche, wie aus den Erscheinungen der Osmose hervorgeht, für viele Salze und ihre Ionen nicht durchlässig sind; wären sie undurchlässig für alle Salze resp. ihre Ionen, so könnte der Organismus nicht stromleitend sein. Gelangen nun unter der Wirkung einer äußeren Spannung z. B. Kationen an eine Membran, durch welche sie nicht hindurchdringen können, so müssen sie sich an ihr anreichern, während in der Membran die Kationen der von ihr aufgenommenen Salze den weiteren Transport des positiven Stromes übernehmen. Die den letzteren zugehörigen Anionen treten dabei mit dem negativen Strome aus der Membran in die Lösung und finden hier jene zum Eintritt in die Membran nicht befähigten Kationen vor: so schafft der Strom an der Membran eine konzentriertere Salzlösung. Deren Konzentration erfährt zwar durch Diffusion in die der Membran ferner liegenden Lösungsteile eine Abschwächung; immerhin aber bleiben Konzentrationsanstiege an den Membranen bestehen, und solche üben, sobald sie einen gewissen Betrag erreicht haben, stets Reizwirkungen aus auf organisierte Gewebe. Die Konzentrationsverschiebungen werden um so stärker sein, je größer die Stromstärke ist, d. h. je höher die auf einen Organismus wirkende Spannung ist. Gleichstrom von wenigen Volt ist ohne merkliche Wirkung auf den menschlichen Organismus; bei 70—100 Volt aber ist die Wirkung schon sehr deutlich und bei mehreren Hundert Volt kann sie bereits tötlich sein.

Auch Wechselstrom von höherer Spannung zeigt ähnliche Reizwirkungen wie Gleichstrom. Er erzeugt offenbar Konzentrationsveränderungen in mit der Stromrichtung wechselndem Sinne; wenn deren Mittelwert dabei einen bestimmten Betrag erreicht, wird ihre physiologische Wirkung bemerkbar. Damit eine bestimmte Konzentrationsveränderung eintritt, müssen um so größere Stromstärken aufgewandt werden, je häufiger der Strom in der Zeiteinheit wechselt. NERNST hat hierfür

[1]) Götting. Nachr. 1899, 104; Zeitschr. Elektroch. 10, 664 (1904). Über die Undurchlässigkeit gewisser Membranen für Ionen, vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 6, 71 (1890).

das Gesetz entwickelt und experimentell bestätigt, daß die Stärke eines Wechselstromes, welche gerade noch einen Reiz ausübt, proportional der Quadratwurzel der Wechselzahl des Stromes ist. Hieraus folgt u. a., daß die sehr große Frequenz sehr hoch gespannter Wechselströme diese ganz ungefährlich für den menschlichen Organismus macht, wie es ja auch in der Tat der Fall ist.

Eine vielleicht beachtenswerte Nutzanwendung der physiologischen Wirkung des Stromes besteht nach GUARINI und SAMARTANI[1]) darin, daß durch Wechselstrom z. B. von 110 Volt bei genügender Stromstärke in Flüssigkeiten, wie Milch, vorhandene Keime völlig abgetötet, die Flüssigkeiten sterilisiert werden können; die Benutzung des Wechselstromes schließt dabei dauernde, erheblich schädigende, chemische Veränderungen der Flüssigkeiten durch die Vorgänge an den Elektroden aus.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 693 (1904).

Kapitel 5.

Die Badspannung.

Aus den beiden vorangehenden Kapiteln ergibt sich, daß die Aufgabe des elektrischen Stromes beim Passieren eines Elektrolyten eine zweifache ist: Er hat einerseits an den Elektroden Ionen zu entladen, und er hat andererseits Ionen, welche im Elektrolyten vorhanden sind, nach den betreffenden Elektroden hinzubewegen. Daß beide Vorgänge in keinem unmittelbaren Zusammenhange miteinander stehen, wurde schon betont.

Dabei wurden bisher nur die Beziehungen erörtert, welche zwischen der Strommenge und der an den Elektroden abgeschiedenen und nach ihnen überführten Substanzmenge bestanden, wenn ein Strom durch den Elektrolyten ging. Damit aber die Vorgänge der Abscheidung und der Überführung, welche zusammen als eine Elektrolyse bezeichnet werden, eintreten und sich abspielen, müssen Arbeitsbeträge in Gestalt von elektrischer Energie aufgewendet werden.

Nehmen wir als Beispiel wieder die Elektrolyse der Salzsäure. Sollen die Bestandteile von 1 Mol derselben abgeschieden werden, so genügt es nicht nur, 96 540 Coulombs zuzuführen, sondern diese müssen auch, wie wir sahen, an der Anode unter einer Spannung stehen, welche dem Energieunterschiede zwischen Chlorion und Chloratom entspricht, und an der Kathode unter einer solchen, welche den Energieunterschied zwischen Wasserstoffion und -atom zu überbrücken vermag. Nennen wir die erstere Spannungsdifferenz ε_A Volt und die zweite ε_K Volt, so ist für die gedachte chemische Arbeit die elektrische Arbeit von $(\varepsilon_K + \varepsilon_A)$ 96 540 Volt $\times$ Coulomb erforderlich. Von diesen beiden Faktoren ist der der Spannung entsprechende allein von der chemischen Natur der Salzsäure abhängig, während die Strommenge nur den Umfang der Zersetzung bestimmt. Man pflegt daher die zur Vollbringung einer bestimmten chemischen Arbeit notwendige elektrische Arbeit durch die ihr proportionale Spannung zu messen, welche kennzeichnend ist für die Natur des zu vollziehenden chemischen Umsatzes.

Damit nun der Strom in dem gedachten Falle auch zwischen den Elektroden fließen kann, muß er auch so viel Ionen zwischen ihnen bewegen, daß sie 96 540 Coulomb nach den Elektroden transportieren. Es ist also ein weiterer Arbeitsbetrag erforderlich, um die der Ionenbewegung entgegenstehenden Widerstände zu überwinden; dieselben seien mit W bezeichnet. Sie widersetzen sich dem Streben des Stromes, den Ionen eine gewisse Geschwindigkeit in der Stromrichtung zu erteilen. Je größer diese nun aber sein muß, um die für die Elektrolyse erforderliche Strommenge in der zur Verfügung stehenden Zeit durch den Elektrolyten hindurchzubringen, je höher also die Stromstärke J ist, um so mehr Arbeit erfordert die Überwindung des Widerstandes. Die hierzu nötige Spannung ist also proportional dem Produkte $J \cdot W$. Dieses mißt hier, wie nach dem Ohmschen Gesetz auch für Leiter erster Klasse, die Spannung, welche erforderlich

ist, um die gewünschte Strommenge in der gegebenen Zeit durch den Leiter zu treiben.

Die auf die Überwindung des Widerstandes in unserem Falle zu leistende elektrische Arbeit ist also $= J \cdot W \cdot 96540$ Volt $\times$ Coulomb. Im ganzen ist dann für die Zerlegung von 1 Mol HCl mit der Stromstärke J die elektrische Arbeit $A = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + JW)$ 96540 Volt $\times$ Coulomb aufzuwenden, und an den Klemmen des Bades hat die Klemmenspannung oder Badspannung

$$Bd = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + J \cdot W) \text{ Volt}$$

zu herrschen. In dieser Summe kommen zwei sehr verschiedene Arten von Summanden vor: $\varepsilon_K + \varepsilon_A$ ist von der Stromstärke (bis auf kleine erst später zu erörternde Beeinflussungen) unabhängig, $J \cdot W$ ihr aber proportional. Der erstere Spannungsbetrag leistet chemische Arbeit, erscheint wieder in der freien chemischen Energie der Produkte der Elektrolyse, die bei der Spannung $J \cdot W$ aufgewandte Energie aber verschwindet unter Erzeugung von Wärme nach dem Jouleschen Gesetz. Setzen wir die gleichartigen Summanden $\varepsilon_K + \varepsilon_A = E$, so erscheint die Formel

$$Bd = E + J \cdot W$$

analog der oben für die Klemmenspannung entwickelten Formel

$$Kl = \text{EMK} - J \cdot W \quad .$$

Wie hier die EMK einer Stromquelle das nur bei der Stromstärke Null zu erreichende Maximum der von jener zu liefernden Spannung bezeichnet, so bedeutet dort E die zur Erreichung einer gewissen elektrolytischen Zersetzung erforderliche Spannung, welcher wiederum die Badspannung um so näher kommt, je mehr die Stromstärke, mit welcher die Zersetzung betrieben wird, sich dem Betrage Null nähert.

Zur elektrolytischen Erzeugung von 1 Grammäquivalent irgend welcher kathodischen und anodischen Produkte wäre also bei verschwindend kleiner Stromstärke nur die Energie $E \times 96540$ Volt $\times$ Coulomb erforderlich. Hinter dieser theoretischen Energieausbeute aber wird die praktisch zu erreichende Energieausbeute stets mehr oder weniger weit zurückbleiben, da bei einer endlichen Stromstärke dieselbe chemische Zersetzung mehr Energie und zwar im Verhältnis $(E + JW) : E$ verbraucht.

Da nun die Stromstärke für die Leistungsfähigkeit eines elektrolytischen Apparates, für die Schnelligkeit einer bestimmten Produktion maßgebend ist, so ist es durchaus nicht ökonomisch, die Energieausbeute durch Verminderung der Stromstärke möglichst hoch zu halten. Hierfür hat man aber in der möglichsten Herabsetzung des Betrages von W, also in der Verminderung des Elektrolytwiderstandes, ein sehr viel besseres Mittel; es ist stets eine wichtige Aufgabe der Technik, auf diesem Wege für einen gegebenen elektrolytischen Prozeß das zulässige Minimum an Spannung aufzusuchen.

Für die Ökonomie eines elektrolytischen Prozesses ist vor allem die Energiemenge maßgebend, welche dabei zur Erzeugung einer bestimmten Menge der gewünschten Substanz erforderlich ist, also die Energieausbeute. Dabei ist aber folgendes oft nicht außer Acht zu lassen. Es kann der Fall eintreten und tritt auch tatsächlich öfters ein, daß die den Badwiderstand vermindernden Umstände auch die Stromausbeute verkleinern. Wäre es z. B. möglich, einen Prozeß, der bei 5 Volt Badspannung 95% Stromausbeute gibt, bei veränderter Anordnung bei 3,2 Volt mit 70% Stromausbeute zu betreiben, so verdiente in Hinblick auf den Energieverbrauch das letztere Verfahren den Vorzug, welches zur Erzielung einer bestimmten Menge des elektrolytischen Produktes nur 87% der bei dem ersteren Verfahren erforderlichen elektrischen Energie bedarf. Vom technischen Standpunkte kommt aber in Betracht, daß der für die nutzbringende Leistung

verloren gehende Stromanteil, dort 5, hier 30%, zu irgend welchen chemischen Umsetzungen an den Elektroden verbraucht werden muß und dabei verunreinigende Nebenprodukte liefern, Elektrodenmaterial angreifen kann usw. und so leicht kostspielige Betriebskomplikation oder -störungen hervorruft, während ein Zuviel an Widerstand ja immer nur unter Wärmeerzeugung Spannung verbraucht, welche zumeist kaum störend und im Bedarfsfalle oft leichter und billiger unschädlich zu machen ist als jene Störungen. Es ist daher zur Beurteilung des ökonomischen Wertes eines elektrolytischen Verfahrens weder eine einseitige Berücksichtigung der Energieausbeute noch eine solche der Stromausbeute am Platze, sondern es sind stets beide Größen ihrer jeweiligen Bedeutung nach in Rechnung zu ziehen.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

Ein Teil des für Elektrolysen erforderlichen Spannungsaufwandes wird, wie wir sahen, zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verwendet, und dieser Widerstand besteht, wie aus den Betrachtungen über die Überführungsverhältnisse ohne weiteres hervorgeht, in den Hindernissen, welche sich der Wanderung der Ionen des Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen entgegenstellen.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand.

Es liegt auf der Hand, daß der Widerstand eines und desselben Elektrolyten auf dem zwischen den Elektroden liegenden Wege für jede Längeneinheit derselbe sein wird, daß er also mit der Zahl solcher Längeneinheiten, also mit der Länge des Weges wachsen wird, und daß er um so kleiner sein wird, je größer der für den Stromdurchtritt sich bietende Querschnitt ist, je mehr der wanderungsfähigen Ionen der Strom im Querschnitt seiner Bahn zur Verfügung findet. Sei die Länge der Strombahn im Elektrolyten l, der stromdurchflossene Querschnitt f, so gilt also für den Elektrolytwiderstand wie für den eines metallischen Leiters

$$W = r \frac{l}{f} .$$

wo r eine von der Natur des Elektrolyten abhängende Konstante ist.

Bei einem metallischen Leiter ist es im allgemeinen leicht, Länge und Querschnitt der Strombahn anzugeben, da das ganze leitende Metallstück als gleichmäßig vom Strome durchflossen gelten kann. Ganz anders liegt es bei einem Elektrolyten, wenn ihm durch zwei beliebig in ihn eintauchende Elektroden Strom zugeführt wird.

Denken wir uns z. B. zwei etwa rechteckige Elektroden senkrecht und einander parallel in einen Elektrolyten eingehängt, so kommt nun nicht etwa nur das von diesen Elektroden begrenzte Flüssigkeitsprisma für die Stromleitung in Betracht. Man überzeugt sich vielmehr leicht z. B. durch Niederschlagen von Kupfer auf einer Platinkathode, daß auch an den voneinander abgewandten Seiten der Elektroden Strom anlangt, daß also die Stromlinien keineswegs auf dem für sie kürzesten Wege zusammengehalten werden, sondern daß sie auch große Umwege machen, jedenfalls den ganzen vom Elektrolyten erfüllten Raum durchsetzen. Durch diese Streuung der Stromlinien wird einerseits der Weg von einer Elektrode zur anderen verlängert, andererseits der Querschnitt, also die Ionenzahl, welche für den Stromdurchgang in Frage kommen, vergrößert; der letztere Einfluß überwiegt, es wird also der Widerstand vermindert. Stellt man z. B. zwei je 0,5 qcm große Eisenplatten in einen rechteckigen Glastrog so ein, daß sie dicht an dessen Schmalseiten sich anschließen und sie gerade bedecken,

und elektrolysiert zwischen ihnen etwa 10prozentige Natronlauge mit 1 Ampere und stellt dann dieselben Elektroden in derselben Entfernung voneinander in die gleiche Natronlauge, aber jetzt in ein weites zylindrisches Becherglas, und elektrolysiert wieder mit 1 Ampere, so braucht man jetzt eine um 0,1 bis 0,2 Volt kleinere Klemmenspannung als vorher, da für die Streuung der Stromlinien jetzt viel, vorher fast gar kein Raum geboten ist. Will man aus der Größe von r für eine Elektrolyse den Widerstand genau bestimmen, so muß man die Anordnung so treffen, daß der Strom den ganzen Elektrolyten gleichmäßig durchfließt, d. h. man schließt den Elektrolyten in ein zylindrisches oder primatisches Glasrohr ein, dessen Endflächen ganz von den Elektroden gebildet werden.

Eine weitere wichtige Frage richtet sich darauf, ob eine Elektrode über ihre ganze Fläche hin gleichmäßig vom Strome getroffen wird oder nicht, also ob die Stromdichte über die ganze Elektrode dieselbe ist. Die Erfahrung lehrt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, daß vielmehr auch von Elektroden in einen Elektrolyten hinein der Strom ähnlich wie sonst für seinen Austritt Spitzen und Kanten bevorzugt, also vor allem am Rande von Elektroden höhere Stromdichte herrscht als in der Mitte; ganz besonders klein ist natürlich die Stromdichte stets in der Mitte der von der Gegenelektrode abgewandten Seite einer Elektrode, wohin die Stromlinien den weitesten Weg haben.

Will man auf einer Elektrode möglichst gleichmäßige Stromdichte haben, so hängt man diese zweckmäßig symmetrisch zwischen zwei einander parallel angeordnete und geschaltete Gegenelektroden, oder man umgibt sie symmetrisch mit der Gegenelektrode, etwa so, daß man die Elektroden als zwei konzentrische Zylinder anordnet. Im ersteren Falle erreicht man eine weitere Steigerung der Gleichmäßigkeit der Stromdichte, wenn man den Rand möglichst klein zur Elektrodenfläche macht, diese also kreisförmig, oder wenn rechteckig, möglichst groß gestaltet. Bei elektrolytischen Vorgängen, welche sehr empfindlich von der Stromdichte abhängen, sind gelegentlich mit allzu kleinen rechteckigen Elektroden gewonnene Versuchsergebnisse aus diesen Gründen nicht ohne weiteres auf größere Verhältnisse übertragbar.

Der Leitungswiderstand einer Strombahn wird stets erheblich gesteigert, wenn in diese zur Verhinderung der Vermischung der an der Kathode und an der Anode entstehenden Produkte ein poröses Diaphragma eingeschaltet wird. Der Widerstand, welchen dieser dem Stromdurchtritt bietet, wird unter sonst gleichen Bedingungen von der durchschnittlichen Länge der Porenkanäle und ihrem mittleren Gesamtquerschnitt abhängen. Den letzteren kann man oft wenigstens vergleichsweise aus dem durch die Aufnahmefähigkeit des Diaphragmas für Wasser zu ermittelnden Porenvolumen bestimmen. Doch ist stets zu bedenken, daß kurze und weite Poren ein gleiches Volumen wie lange und enge Poren haben können. Je mehr die letztere Form überwiegt, um so besser kann ein Diaphragma seine Aufgabe erfüllen, das freiwillige Ineinanderdiffundieren der auf seinen beiden Seiten vorhandenen Flüssigkeiten zu verhindern, um so größer ist aber auch sein Widerstand. Die hierauf beruhenden Eigenschaften von Diaphragmen kann man vergleichsweise messen, dadurch, daß man eine Scheibe von gegebener Größe aus einem Diaphragma herstellt, sie mit einer Wassersäule von bestimmter Höhe überschichtet, und die durch die Flächeneinheit des Diaphragmas in der Zeiteinheit bei bestimmter Temperatur hindurchtretende Wassermenge ermittelt. Diese auf 1 cm Druckhöhe umgerechneten Werte geben die Durchlässigkeit des Diaphragmas; diese gestattet, zusammen mit dem Porenvolumen eine Diaphragmenart gegenüber einer anderen gut zu kennzeichnen[1]).

Außerdem müssen die Diaphragmen gegen die chemischen Einflüsse saurer oder alkalischer Elektrolyte widerstandsfähig sein. In dieser Hinsicht lassen die

[1]) M. LE BLANC, Zeitschr. Elektroch. 7, 653 (1901). A. TARDY und P. A. GUYE, Journ. de Chim. phys. 2, 79 (1904).

gewöhnlich im Laboratorium benutzten Diaphragmen aus gebranntem Ton zu wünschen übrig. Unter ihnen sind als verhältnismäßig widerstandsfähig sowie durch hohe Feinheit und Gleichmäßigkeit ihrer Poren ausgezeichnet die in der Berliner Porzellanmanufaktur zuerst von W. PUKALL hergestellten, sehr hart gebrannten Tondiaphragmen; doch sind auch sie oberhalb 50° durch Salzsäure wie durch Alkalien erheblich angreifbar. Diaphragmen, welche gegen heiße Alkalien sehr beständig sind, stellt die Technik aus Portlandzement her, wie wir später sehen werden. Erhebliche Alkalibeständigkeit besitzen auch Diaphragmen, welche aus gebranntem Asbest bereitet sind[1]). Die Herstellung säurebeständiger Tondiaphragmen führte LE BLANC[2]) durch, zusammen mit VILLEROY & BOCH in Mettlach, mittels einer stark sauren Tonmasse. Neuerdings ist es M. BUCHNER[3]) gelungen, aus Kaolin und dem bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium nach H. GOLDSCHMIDTS Verfahren abfallenden künstlichen Korund eine Diaphragmamasse zu bereiten, welche von Säuren überhaupt nicht angegriffen wird. Der Widerstand guter Diaphragmen kann bei einer Wandstärke derselben von 5 mm so niedrig gehalten werden, daß das Diaphragma bei 0,02 Ampere auf 1 qcm seiner Fläche bei 20° nicht mehr als 0,15 bis 0,20 Volt verbraucht, wenn der Elektrolyt 20prozentige Schwefelsäure ist.

Welche großen Unterschiede im Porenvolumen wie in der Durchlässigkeit bei Diaphragmen vorkommen, zeigen folgende Bestimmungen von A. TARDY:

Art des Diaphragmas		Porenvolumen in % des scheinbaren Volumens des Diaphragmas	Durchlässigkeit in der Stunde auf 1 qdm Diaphragmenfläche
Gebrannter Asbest		53,4	1,41 (bei 13—16°)
VILLEROY & BOCH	1	32,2	
	2	69,3	0,038 (bei 13—15°)
PUKALL	1	31,4	
	2	28,3	0,243 (bei 19—22°)
	3	22,9	

2. Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand.

a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung.

Nach der für den Leitungswiderstand S. 4 gegebenen Formel $W = r\frac{l}{f}$ ist er vor allem abhängig von der Größe r, welche durch die Natur der Elektrolyten gegeben ist, und deren Erforschung für die Erkenntnis der letzteren von großer Bedeutung gewesen ist. Man nennt die Größe r den spezifischen Widerstand. Die wichtigsten für ihn maßgebenden Größen sind die Konzentration des Elektrolyten und die Beweglichkeit von dessen Ionen. Man pflegt der rechnerischen Bequemlichkeit wegen seine Reziproke $\frac{1}{r}$ zu gebrauchen, und nennt diese das spezifische Leitungsvermögen $\varkappa$.

$$\varkappa = \frac{1}{r} = \frac{l}{Wf} .$$

[1]) BERNFELD in Leipzig-Plagwitz.
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900).
[3]) Zeitschr. angew. Ch. 1904, 985.

Ist W hierin in Ohm gemessen, so ist $\varkappa$ in reziproken Ohm gegeben. Der Wert von $\varkappa$ ist aus einer Messung von W bestimmt, wenn l und f in festgesetzten Einheiten gemessen werden. Nach F. KOHLRAUSCHs Vorgange mißt man l in cm, f in qcm; dann ist also das spezifische Leitvermögen dasjenige Leitvermögen, welches ein Elektrolyt gibt, wenn er als Würfel von 1 cm Kantenlänge vorliegt, und zwei Gegenseiten des Würfels von je 1 qcm Fläche von den Elektroden gebildet werden. Die Einheit des Leitvermögens ist dann gegeben durch das Leitvermögen eines Elektrolyten, welcher in einem Würfel von 1 cm Kante und 1 qcm Grundfläche 1 Ohm Widerstand gibt; die bestleitenden wässerigen Säurelösungen haben bei 40° solches Leitvermögen.

Früher hat man das Leitvermögen der Elektrolyte ähnlich dem der metallischen Leiter stets verglichen mit dem des Quecksilbers in einer Schicht von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt; die auf diese Dimensionen bezogene Einheit ist offenbar $\frac{1}{10630}$ der auf den Centimeterwürfel bezogenen. Da das Leitvermögen der Elektrolyte bezogen auf Quecksilber aber stets sehr kleine Bruchteile der Einheit geben würde, ist es zweckmäßig, die größere Einheit, bezogen auf den Centimeterwürfel, zu benutzen.

Die zur Ermittelung des Leitvermögens erforderliche Messung von Elektrolytwiderständen führt man nach dem oben (S. 21) beschriebenen Verfahren mit der Wheatstoneschen Brücke aus. Da aber hierbei, wenn, wie gewöhnlich bei der Messung von Metallwiderständen, Gleichstrom benutzt würde, die gesamte in einem Elektrolyten vom Strome zu leistende Arbeit mit derjenigen, welche er bei Überwindung irgend eines Metallwiderstandes leistet, verglichen würde, so muß die Anordnung so geändert werden, daß die auf chemische Arbeit in der Zelle kommenden Arbeitsbeträge ausgeschaltet werden. Es gelingt dies, wenn man Wechselstrom anwendet, durch welchen an den Elektroden in jedem Augenblick die im vorangehenden hervorgerufenen chemischen Veränderungen wieder aufgehoben werden, so daß in der Zelle tatsächlich die chemische Arbeit des Stromes gleich Null ist und seine gesamte Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht. Man benutzt daher zur Messung von Elektrolytwiderständen ein kleines Induktorium J (Fig. 38) und sendet dessen Sekundärstrom in die Wheatstonesche Brücke. Zur Erkennung der Stromlosigkeit dient das Telephon F, welches schweigt, sobald auf dem Meßdraht AB durch den Gleitkontakt C der Punkt erreicht ist, daß zwischen dem bekannten Widerstand R und dem zu messenden X das Verhältnis $R : X = AC : CB$ herrscht. Dieses Verfahren ist 1879 von F. KOHLRAUSCH[1]) ausgearbeitet worden und hat hohe wissenschaftliche Bedeutung und große Tragweite erlangt.

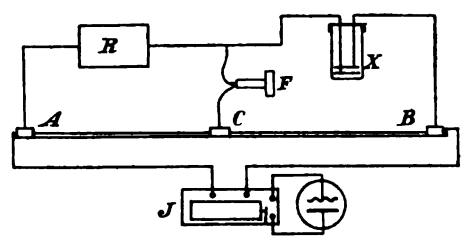


Fig. 38.

Die Gefäße, in welchen Elektrolytwiderstände gemessen werden, sind Glasgefäße mit zwei einander gegenüberstehenden Platinelektroden. Ihre Form ist je nach dem verfolgten Zweck eine wechselnde. So dient Form a (Fig. 39) für relativ schlecht leitende, Form b für gut leitende Lösungen, Form c stellt eine „Tauchelektrode" vor zur Widerstandsuntersuchung stromdurchflossener Lösungen. Um möglichst vollkommen die chemische Arbeit an den Elektroden auszuschließen, überzieht man sie elektrolytisch mit Platinschwarz, indem man sie einige Minuten

[1]) Wiedem. Ann. 11, 653 (1880); s. a. F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte S. 5—8.

in einer 3prozentigen Lösung von kristallisierter Platinchlorwasserstoffsäure (etwa 1 g Platin in 100 ccm), der $^1/_{40}$% Bleiacetat zugefügt ist, zur Kathode macht und den Strom auf schwache Gasentwicklung an der Kathode einstellt.

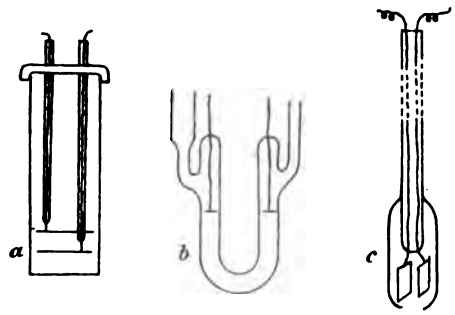


Fig. 39.

Zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit müßte man nun die Länge und den Querschnitt der Strombahn in dem benutzten Widerstandsgefäße kennen. Diese oft kaum zu lösende Aufgabe umging man aber dadurch, daß man das spezifische Leitvermögen einer immer wieder leicht genau herstellbaren Lösung maß, indem man ihren Widerstand in einem Gefäß von genau zu ermittelnden Dimensionen der Strombahn, etwa in einem zylindrischen Rohr bestimmte, dessen Querschnitt die Elektroden ausfüllten. Bringt man nun die gleiche Lösung in irgend ein Widerstandsgefäß und ermittelt ihre Leitfähigkeit in diesem, so ergibt die Division dieses Wertes in den der vorher festgestellten spezifischen Leitfähigkeit einen Faktor, mit welchem multipliziert jede im gleichen Gefäß gemessene Leitfähigkeit einer anderen Lösung gleich deren spezifischer Leitfähigkeit wird. Diesen Faktor nennt man die Widerstandskapazität des Widerstandsgefäßes; sei er $= C$, und sei in diesem Widerstandsgefäß für eine Lösung vom spezifischen Leitvermögen $\varkappa$ der Widerstand W Ohm ermittelt, so ergibt sich:

$$\varkappa = C \cdot \frac{1}{W} \text{ reziproke Ohm.}$$

Für die Ermittlung der Widerstandskapazität werden gewöhnlich Chlorkaliumlösungen benutzt; ihr spezifisches Leitvermögen ist wie das von anderen geeigneten Lösungen von Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[1]) festgestellt:

	$\varkappa$ bei 0°	$\varkappa$ bei 18°	$\varkappa$ bei 25°
$^1/_1$-n-KCl	0,06541	0,09822	0,11180
$^1/_{10}$-n-KCl	0,00715	0,01119	0,01288
$^1/_{50}$-n-KCl	0,001521	0,002397	0,002765
$^1/_{100}$-n-KCl	0,000776	0,001225	0,001413.

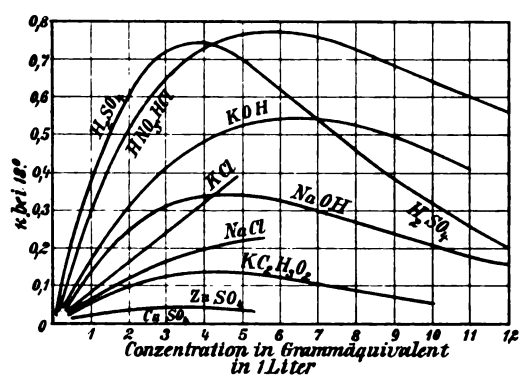


Fig. 40.

Zahlreiche Messungen an den verschiedensten Elektrolyten haben ergeben, daß die Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung abhängt von der Natur des gelösten Stoffes, von seiner Konzentration und der Temperatur. Gegen Änderungen der letzteren ist das Leitvermögen der Elektrolyte sehr empfindlich; seine Messung muß daher bei sorgfältig konstant gehaltener Temperatur durch Einstellen des Widerstandsgefäßes in einen Thermostaten erfolgen. Bei konstanter Temperatur besteht der Einfluß der Konzentration der Lösung auf das Leitvermögen darin, daß es mit steigender Konzentration ansteigt, aber, wie schon die

[1]) Wiedem. Ann. 64, 417 (1898).

vorstehenden Werte für Chlorkalium zeigen, langsamer als diese. Bezeichnen wir mit L eine Konstante, welche nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, mit c dessen Konzentration, so gilt $\varkappa = c\alpha L$, wo α ein Faktor < 1 ist. Dieser erweist sich als selbst mit der Konzentration veränderlich, und zwar mit ihrem Wachsen abnehmend. Für Elektrolyte, welche in sehr hoher Konzentration herzustellen sind, geht $c\alpha$, also auch $\varkappa$ durch ein Maximum. Die Änderungen des Leitvermögens und seine Beträge für einige häufig gebrauchten Elektrolyte bei zunehmender Konzentration zeigen die Kurven in Fig. 40. Man sieht hier z. B., wie die Kurve für Schwefelsäure von der nahezu auf Null liegenden Leitfähigkeit des Wassers zu der auf etwa gleicher Tiefe liegenden Leitfähigkeit reiner Schwefelsäure zurückstrebt, nachdem sie einen Höchstwert durchlaufen hat. Bei Chlorkalium ist die Lösung gesättigt, ehe das Maximum der Leitfähigkeit erreicht ist.

Die Widerstände in Ohm, welche 1 cm-Würfel einiger oft gebrauchten Elektrolyte bei 18° bietet, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Lösung	100 ccm der Lösung enthalten	$\varkappa$	r in Ohm
1-*n*-H_2SO_4	4,9 g H_2SO_4	0,20	5,0
2-*n*-H_2SO_4	9,8 g „	0,36	2,78
5-*n*-H_2SO_4	24,5 g „	0,68	1,47
1-*n*-KOH	5,61 g KOH	0,185	5,41
2-*n*-KOH	11,2 g „	0,32	3,12
1-*n*-$NaOH$	4,0 g $NaOH$	0,15	6,67
2-*n*-$NaOH$	8,0 g „	0,25	4,0
1-*n*-KCl	7,45 g KCl	0,098	10,2
2-*n*-KCl	14,9 g „	0,185	5,41
3-*n*-KCl	22,35 g „	0,265	3,77
1-*n*-$NaCl$	5,85 g $NaCl$	0,074	13,5
2-*n*-$NaCl$	11,7 g „	0,129	7,75
4-*n*-$NaCl$	23,4 g „	0,197	5,08
1-*n*-$AgNO_3$	16,997 g $AgNO_3$	0,0678	14,73
1-*n*-{$CuSO_4$ / $ZnSO_4$ / $NiSO_4$}	12,48 g $CuSO_4$, $5H_2O$ / 14,37 g $ZnSO_4$, $7H_2O$ / 14,04 g $NiSO_4$, $7H_2O$	0,025	40,0
2-*n*-K_2CO_3	13,83 g K_2CO_3	0,125	8,02
2-*n*-Na_2CO_3	10,61 g Na_2CO_3	0,079	12,66

b) Das Äquivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze.

In bestvergleichbarer Form treten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen hervor und lassen am klarsten die das elektrische Leitvermögen der Lösungen beherrschenden Gesetze erkennen, wenn man das Leitvermögen auf ein Grammäquivalent bezieht. Bezeichnet man mit η die in 1 ccm vorhandene Zahl von Grammäquivalenten (in einer Normallösung ist also $\eta = 0{,}001$) und dividiert damit in $\varkappa$, so erhält man das Äquivalent-Leitvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$. Ist φ die Anzahl ccm, in der ein Grammäquivalent gelöst ist, so ist $\eta = \frac{1}{\varphi}$, d. h. $\Lambda = \varkappa \cdot \varphi$. Man gelangt also zum Äquivalent-Leitvermögen, wenn man das spezifische Leit-

vermögen mit der Anzahl ccm multipliziert, in welcher in der betreffenden Lösung ein Grammäquivalent vorhanden ist. Man würde einen solchen Wert für das Leitvermögen beobachten, wenn man dasselbe für die vorliegende Lösung zwischen zwei in 1 cm Entfernung voneinander stehenden Elektroden untersuchte, wenn jede derselben φ qcm groß wäre. Dann befindet sich zwischen diesen Elektroden stets ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes, und das so gefundene Leitvermögen ist dasjenige, welches ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes der Lösung erteilt. Oben ergab sich als Beobachtungsergebnis $\varkappa = c\alpha L$; setzt man hier $c = \eta$, so ergibt sich:

$$\Lambda = \alpha L \quad .$$

Da hierin, wie wir sahen, α ein Faktor ist, welcher mit der Verdünnung der Lösung wächst, so folgt als Beobachtungsergebnis, daß die Äquivalentleitfähigkeit eines Stoffes mit zunehmender Verdünnung der Lösung ansteigt, während das spezifische Leitvermögen (abgesehen von sehr konzentrierten Lösungen) mit wachsender Konzentration größer wird.

Über den Betrag und die Änderungen des Äquivalent-Leitvermögens einer Anzahl von Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen gibt die folgende auf 18° bezügliche Übersicht Auskunft.

Normalität der Lösung $= 1000\,\eta$	KCl	$AgNO_3$	$^1/_2 CuSO_4$	KOH	NH_3	HCl	$C_2H_4O_2$
0,0001	129,07	115,01	113,3	—	66	—	107
0,0002	128,77	114,56	111,1	—	53	—	80
0,0005	128,11	113,88	106,8	—	38,0	—	57
0,001	127,34	113,14	101,6	234	28,0	377	41
0,002	126,31	112,07	93,4	233	20,6	376	30,2
0,005	124,41	110,03	81,5	230	13,2	373	20,0
0,01	122,43	107,80	72,2	228	9,6	370	14,3
0,02	119,96	105,60	63,0	225	7,1	367	10,4
0,03	—	—	57,4	222	5,8	364	8,35
0,05	115,75	99,50	51,4	219	4,6	360	6,48
0,1	112,03	94,33	45,0	213	3,3	351	4,60
0,2	107,96	—	39,2	206	2,30	342	3,24
0,3	—	—	35,5	203	1,83	336	2,65
0,5	102,41	77,5	30,8	197	1,35	327	2,01
1,0	98,27	67,6	25,8	184	0,89	301	1,32
2,0	—	—	20,1	160,8	0,532	254	0,80

Diese Beobachtungsergebnisse lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß das Äquivalent-Leitvermögen von Salzen, Basen oder Säuren mit zunehmender Verdünnung ansteigt, und zwar anfangs verhältnismäßig schneller, später immer langsamer.

Bei manchen Stoffen, wie bei KCl, $AgNO_3$, KOH, HCl sind in den höchsten, in der Übersicht angeführten Verdünnungen die Änderungen des Leitvermögens so gering, daß dasselbe in diesen Verdünnungen als nahezu konstant und unabhängig vom Verdünnungsgrade erscheint. Bezeichnen wir mit der Konstanten L den in höchster Verdünnung erreichten Grenzwert, sowird in solchem Falle in der aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel $\Lambda = \alpha L$ sehr angenähert $\Lambda = L$,

also $\alpha = 1$, d. h. die der subjektiven Eigentümlichkeit der verschiedenen Elektrolyte in bezug auf ihr Leitvermögen Rechnung tragende Konstante ist gleich dem Äquivalent-Leitvermögen in solchen Verdünnungen, in denen dasselbe sich nicht mehr ändert. Streng genommen wird dies erst in unendlicher Verdünnung ganz erreicht sein; man bezeichnet daher diesen Wert von Λ als Λ_∞. Bei solchen Elektrolyten, bei denen Λ in sehr hoher Verdünnung sich nur noch sehr wenig ändert, kann Λ_∞ durch graphische Extrapolation oder genauer durch ein von KOHLRAUSCH erfolgreich angewandtes Berechnungsverfahren gefunden werden. Diese Λ_∞-Werte zeigen nun eine zweite wichtige, ebenfalls von KOHLRAUSCH zuerst erkannte Gesetzmäßigkeit, welche in der folgenden Übersicht hervortritt[1]).

Λ_∞ bei 18°.

	K	*Na*	*Li*	*Tl*
Cl	130,10	108,99	98,88	131,47
NO_3	126,50	105,33	95,18	127,75
JO_3	98,49	77,42	67,36	—
F	111,35	90,15	—	112,5

Vergleicht man die Λ_∞-Werte für zwei Salze, welche verschiedene Kationen aber das gleiche Anion enthalten, miteinander, so sieht man, daß stets nahezu die gleiche Differenz zwischen ihnen besteht, gleichgültig, welches das gleiche Anion ist. Das nämliche ist der Fall, wenn man zwei Salze mit verschiedenen Anionen aber von gleichem Kation miteinander vergleicht. Ein solches Verhalten ist nur dann möglich, wenn ein Kation oder Anion stets denselben Anteil am Werte von Λ_∞ besitzt, gleichgültig, welches sein Partner ist, daß also Λ_∞ sich additiv aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine nur vom Kation, der andere nur vom Anion bestimmt ist. Die Anteile, welche Kation und Anion am Leitvermögen eines Elektrolyten, an dem von ihm bewirkten Stromtransport, nehmen, sind nun ihre Beweglichkeit, ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese Größen bezeichneten wir oben mit l_A und l_K. Wir folgern also aus den vorliegenden Messungen:

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K \quad ,$$

d. h. das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation. Andererseits besagt dies Gesetz auch, daß in unendlicher Verdünnung Anion und Kation ganz unbeeinflußt voneinander den Stromtransport besorgen; man nennt es daher auch das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Diese Gesetzmäßigkeiten ergeben sich nun auch ohne weiteres als Folgerungen aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Nach dieser ist ja von einem in Wasser gelösten Elektrolyten nur ein gewisser Bruchteil in seine Ionen gespalten, welcher mit steigender Verdünnung wächst und sich immer langsamer mit dieser dem Wert 1 nähert; dieser Bruchteil wurde als der Dissoziationsgrad γ bezeichnet. Für den Stromtransport kommen nun allein die Ionen in Betracht, nur der in diese zerfallene Bruchteil einer Salzmolekel vermag zu leiten. Erst wenn eine solche vollständig in ihre Ionen gespalten ist, also bei sehr hoher Verdünnung, kann sie ihr Leitvermögen vollkommen, mit dessen höchstem Betrage, vorher nur zu einem Bruchteil dieses Höchstwertes, betätigen, und dieser Bruchteil ist durch den Dissoziationsgrad gegeben. Wenn oben $\Lambda = \alpha \Lambda_\infty$ abgeleitet wurde, so ergibt sich also, daß der mit der Verdünnung wachsende Faktor α nichts anderes als der Dissoziationsgrad γ (vgl. S. 54) ist.

[1]) F. KOHLRAUSCH und M. E. MALTBY Abhdlg. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 157 und Ber. d. Berl. Ak. 1899, 665; F. KOHLRAUSCH, ebenda 1900, 1002; F. KOHLRAUSCH und H. VON STEINWEHR ebenda 1902, 581.

Damit sind die für das elektrische Leitvermögen geltenden Gesetze folgendermaßen zu formulieren:

(1) $$\Lambda_\infty = l_A + l_K$$

(2) $$\Lambda = \gamma(l_A + l_K)$$

(3) $$\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K) \quad .$$

Durch Division von (2) und (1) folgt:

(4) $$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad ,$$

man kann also γ, dessen Bestimmung z. B. aus der Gefrierpunktserniedrigung oben erörtert wurde, ebensogut aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung finden, falls Λ_∞ bekannt ist. Auf diesen voneinander ganz unabhängigen Wegen sind für γ in zahlreichen Fällen gut übereinstimmende Werte gefunden worden.

Hierin liegt eine wichtige Stütze für die elektrische Dissoziationstheorie; tatsächlich gehörten die von KOHLRAUSCH für die Leitfähigkeit der Elektrolyte gefundenen Gesetzmäßigkeiten zu den wichtigsten Grundlagen, auf denen ARRHENIUS seine Theorie aufbaute.

c) Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten und von Λ_∞.

Bei solchen Elektrolyten, deren Äquivalent-Leitvermögen, wie es oben für $CuSO_4$, $C_2H_4O_2$, NH_3 in der Tabelle angeführt wurde, auch in hochverdünnten Lösungen noch stark mit der Verdünnung sich ändert, ist auch in diesen Konzentrationen die Dissoziation noch eine unvollkommene, in höheren Konzentrationen also eine nur geringfügige. Daher leiten diese Körper selbst in größerer Konzentration nur wenig. Für solche Elektrolyte aber, bei denen Λ in den der Messung noch zugänglichen Verdünnungen kaum mehr ansteigt, man also Λ_∞ zuverlässig ermitteln kann, gewinnt man für die Größen l_A und l_K, deren Verhältnis ja schon durch die Überführungszahl gegeben ist:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{l_K}{l_A} \quad .$$

eine zweite Gleichung mit der experimentell bestimmbaren Größe Λ_∞, nämlich

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K \quad ,$$

und kann somit die Wanderungsgeschwindigkeiten selbst finden, und zwar im gleichen Maß, in welchem Λ_∞ gemessen ist, d. h. in reziproken Ohm.

Von KOHLRAUSCH und v. STEINWEHR sind auf diese Weise für eine Anzahl Kationen und Anionen die Wanderungsgeschwindigkeiten ermittelt. Bei 18° wurde gefunden:

Kationen: l_K bis 18° in reziproken Ohm		Anionen: l_A bei 18° in reziproken Ohm			
$Li^{\cdot}$	33,44	F'	46,64	BrO_3'	46,2
$Na^{\cdot}$	43,55	Cl'	65,44	ClO_4'	64,7
$K^{\cdot}$	64,67	Br'	67,63	JO_4'	47,7
$Rb^{\cdot}$	67,6	J'	66,40	MnO_4'	53,4
$Cs^{\cdot}$	68,2	SCN'	56,63	CHO_2'	46,7
$NH_4^{\cdot}$	64,4	NO_3'	61,78	$C_2H_3O_2'$	35,0
$Tl^{\cdot}$	66,00	ClO_3'	55,03	$C_3H_5O_2'$	31,0
$Ag^{\cdot}$	54,02	JO_3'	33,87	$C_4H_7O_2'$	27,6
$H^{\cdot}$	329,8[1])	OH'	174	$C_5H_9O_2'$	25,7
$^1/_2Zn^{\cdot\cdot}$	45,6	$^1/_2SO_4''$	68,7	$C_6H_{11}O_2'$	24,3

[1]) Nach A. A. NOYES und G. V. SAMMET, Zeitschr. phys. Ch. 43, 72 (1903).

Für 25° seien folgende Werte angegeben:

$Na^{\cdot}$	50,98	Cl'	75,8
$K^{\cdot}$	74,49	OH'	219
$H^{\cdot}$	364,9[1])	.	

Man sieht, daß im Wasser unter allen Ionen diejenigen des Wassers am schnellsten wandern; im Vergleich damit zeigen andere Kationen und Anionen nur kleine Unterschiede in der Beweglichkeit, insbesondere werden diese Differenzen immer kleiner, je atomreicher die Anionen organischer Säuren (und die Kationen organischer Basen) werden. Durch Addition der hier gegebenen Werte von l_K und l_A können nun die Werte von Λ_∞ für solche Elektrolyte berechnet werden, deren Dissoziation auch in der höchsten für Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden Verdünnung noch unvollständig ist; so ergibt sich z. B. für Essigsäure $\Lambda_\infty = 329{,}8 + 35{,}0 = 364{,}8$. In anderen Fällen ist folgendes Verfahren zur Ermittlung von Λ_∞ anzuwenden:
Es ist

$$\Lambda_{\infty\, HCl} = l_{H^{\cdot}} + l_{Cl'}$$

$$\Lambda_{\infty\, NaCl} = l_{Na^{\cdot}} + l_{Cl'}$$

Um die Differenz $l_{H^{\cdot}} - l_{Na^{\cdot}} = 286{,}25$ bei 18° und 313,92 bei 25° wird sich nun stets Λ_∞ einer einbasischen Säure von Λ_∞ ihres Natriumsalzes unterscheiden. Tatsächlich kann man nun stets Λ_∞ für Natriumsalze bestimmen, und aus diesem Wert somit Λ_∞ der zugehörigen Säure ermitteln. Ebenfalls sind oft für Chloride von Basen, deren Λ_∞ nicht bestimmbar sind, die Werte von Λ_∞ zu ermitteln; durch Addition der letzteren zu $l_{OH'} - l_{Cl'} = 108{,}6$ bei 18° und 143,2 bei 25° kann auch hier wieder Λ_∞ für schwach dissoziierte Basen ermittelt werden.

Andererseits gestatten die oben angegebenen Werte von l_K und l_A die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten wässerigen Lösungen zu finden.[2]) Diese ist $\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K)$. Da in so hoch verdünnten Lösungen $\gamma = 1$ gesetzt werden kann, so ergibt sich η, die Äquivalentkonzentration in 1 ccm, wenn man $\varkappa$ bestimmt und l_A und l_K bekannt sind. So wurde z. B. für $AgCl$ bei 19,95° von Böttger $\varkappa = 1{,}33 \times 10^{-6}$ gefunden; da bei 20° $l_{Ag^{\cdot}} + l_{Cl'} = 125{,}5$, so ist $1000\,\eta$, also die in 1 Liter der gesättigten Chlorsilberlösung vorhandene Anzahl Mol $AgCl = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$; ähnlich folgt für $AgBr$ aus $\varkappa_{20°} = 0{,}057 \times 10^{-6}$, daß hier $1000\,\eta = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ ist.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden oben in reziproken Ohm angegeben. Ihre Werte in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erhält man nach folgender Überlegung: Denken wir uns zwei einander parallel angeordnete Elektroden in 1 cm Entfernung und von solcher Oberfläche, daß die 1 Grammäquivalent eines Elektrolyten, z. B. KCl, enthaltende Lösungsmenge zwischen ihnen Platz findet; zwischen den beiden Grenzflächen der Lösung bestehe ein Potentialabfall von 1 Volt. Würden unter dessen Einfluß 96540 Coulombs in 1 Sekunde die Lösung passieren, d. h. ein Strom von 96540 Ampere, so müßten, wenn wir der Einfachheit halber einmal $K^{\cdot}$ und Cl' als gleich schnell wandernd annehmen, in einer Sekunde je ein Grammion Kalium und Chlor an der Elektrode zur Entladung gelangen, d. h. die mittlere Geschwindigkeit jeder dieser Ionenarten müßte $^1/_2$ cm betragen. Geht nun tatsächlich unter den gedachten Bedingungen ein Strom von kleinerer Stärke als 96540 Ampere, etwa J Ampere, durch die Lösung, so kann das nur

[1]) Nach Noyes und Sammet a. a. O.

[2]) F. Kohlrausch und F. Rose, Ber. d. Berl. Ak. 1893, 453; Zeitschr. phys. Ch. 12,234 (1893); A. F. Hollemann, ebenda 12, 125 (1893); F. Kohlrausch und F. Dolezalek, Ber. d. Berl. Ak. 1901, 1018; F. Kohlrausch, Zeitschr. phys. Ch. 44, 197 (1893); W. Böttger, ebenda 46, 521 (1903); F. Kohlrausch, ebenda 50, 355 (1904).

daher rühren, daß jedes Ion nicht eine mittlere Geschwindigkeit von $^1/_2$ cm, beide Ionen zusammen also nicht von 1 cm, sondern tatsächlich eine geringere, etwa V besitzen. Es verhält sich dann: $V:1 = J:96540$. Da aber $J = \frac{\text{Spannungsabfall}}{\text{Widerstand}}$ ist, also hier $= \frac{1}{W}$, und die Lösung 1 Grammäquivalent enthält, so folgt $J = \Lambda$, d. h. $V = \frac{\Lambda}{96540}\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. V ist hier die unter 1 Volt betätigte Summe der Ionengeschwindigkeiten; um die Geschwindigkeit jedes Ions zu erhalten, ist V im Verhältnis $l_K : l_A$ zu teilen. So ergeben sich z. B. bei 18° die Wanderungsgeschwindigkeiten:

l_K für $Na^{\cdot} = 0{,}00045\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$		l_A für $Cl' = 0{,}00067\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	
$K^{\cdot} = 0{,}00066$	„	$NO_3' = 0{,}00064$	„
$H^{\cdot} = 0{,}00342$	„	$OH' = 0{,}00180$	„

unter der Spannung von 1 Volt auf 1 cm der Strombahn. Ist die Spannung $= p$ Volt/1 cm, so sind die Geschwindigkeiten p mal so groß als obige Werte, was gleichbedeutend damit ist, daß zur Erzielung des Durchtritts einer bestimmten Strommenge durch einen Leiter um so mehr Spannung erforderlich ist, je schneller der Durchtritt erfolgen, je höher die Stromstärke sein soll. Durch besondere Messungen sind diese hier berechneten und, wie man sieht, nicht eben großen Ionengeschwindigkeiten tatsächlich bestätigt gefunden worden.

d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyten und Ostwalds Verdünnungsgesetz.

Betrachten wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, so herrscht in ihm das Dissoziationsgleichgewicht:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2' \quad .$$

Bezeichnet c die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, c_1 diejenige jedes der Ionen, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_1^2}{c} = K \quad ,$$

wo K die Dissoziationskonstante bedeutet. Sei φ das Volumen in ccm, in welchem 1 Grammäquivalent gelöst ist, und sei γ der Dissoziationsgrad, so ist $c = \frac{1-\gamma}{\varphi}$ und $c_1 = \frac{\gamma}{\varphi}$, also:

$$\frac{\gamma^2}{\varphi(1-\gamma)} = K \quad .$$

Da nun

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

ist, so folgt:

$$\frac{\Lambda^2}{\varphi(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty} = K \quad .$$

Dieses von Ostwald zuerst abgeleitete, als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bezeichnete, Gesetz ist durch die auf mehrere Hunderte mäßig dissoziierter organischer Säuren und Basen ausgedehnten Untersuchungen Ostwalds und seiner Schüler in großem Umfange bestätigt worden[1]), indem die

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch. 2, 270 (1888); 3, 170, 241, 369 (1889); P. Walden, ebenda 8, 433 (1891); 10, 563, 638 (1892); W. A. Smith, ebenda 25, 144, 193 (1898); G. Bredig, ebenda 13, 191, 289 (1894) u. a.

danach ermittelten Werte für K bei gegebener Temperatur sich als von der Verdünnung tatsächlich unabhängige Gleichgewichtskonstanten ergaben. Die Konstante K erwies sich nach einer Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten von der Konstitution der untersuchten Säuren abhängig. Doch soll hier auf diese Einzelheiten nicht eingegangen werden.

Sehr wichtig ist es nun aber, daß für Salze sowie für Mineralsäuren und anorganische Basen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht zutrifft. Falls man auch bei den Ionen dieser Stoffe das einfache Massenwirkungsgesetz, aus welchem es abgeleitet wurde, als gültig ansieht, erklärt man diese Abweichung durch die Annahme, daß die außerdem bei der Herleitung benutzte Formel $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für diese Stoffe keine genaue Gültigkeit hat. Da, wie wir sahen, die aus der Leitfähigkeit ermittelten Werte von γ ganz allgemein mit denjenigen übereinstimmen, welche aus dem osmotischen Druck für die Elektrolyte abgeleitet werden, so folgt, daß der in den Lösungen der Neutralsalze, der starken Säuren und Basen herrschende Zustand weniger einfach sein muß, als wir bisher zur Deutung der Abweichungen dieser Lösungen von den Gesetzen des osmotischen Druckes glaubten annehmen zu dürfen. Es ist einerseits möglich, daß zwischen Ionen und nicht dissoziierten Molekeln elektrostatische Wirkungen stattfinden, welche aber nur dann sich erheblich bemerkbar machen, wenn verhältnismäßig viel Ionen vorhanden, die Elektrolyte also stark dissoziiert sind. Andererseits kann bei Salzen sehr mannigfache Komplexsalzbildung eintreten; es könnte z. B. analog dem Karnallit $KClMgCl_2\,6H_2O$, dessen Lösung sicherlich auch die Ionen $K^{\cdot}$ und $MgCl_3'$ enthält, auch in Chlorkaliumlösungen $K^{\cdot}$ und KCl_2', in Kupfersulphat $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu(SO_4)_2''$ existieren[1]).

Die Versuche, das Ostwaldsche Gesetz durch eine, andere Potenzen von Λ bzw. Λ_∞ enthaltende Formel zu ersetzen[2]), haben keine ganz befriedigenden Ergebnisse gezeitigt. Auch die vorläufigen Bemühungen, auf Grund der Annahme gegenseitiger elektrischer Beeinflussung von Ionen und Nichtelektrolyten die Theorie über die Zustände in den gedachten Lösungen auszubauen[3]), stehen vielleicht auf zu einseitig physikalischem Standpunkte, haben jedenfalls bisher nur für stark verdünnte Lösungen[4]) experimentelle Bestätigung gefunden, in denen die gedachten Komplexbildungen sehr gering sein müssen.

Man muß sich daher vorläufig darauf beschränken, daß die aus der Leitfähigkeit oder der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Dissoziationsgrade von Salzen, anorganischen starken Basen und starken Mineralsäuren nur ungefähre Annäherungen aneinander, und zwar die Leitfähigkeitsmessungen meist etwas zu hohe Werte ergeben. Immerhin kann man aber aus den beobachteten Leitfähigkeiten wenigstens vergleichsweise einige Regeln ableiten, welche für den praktischen Gebrauch nicht unwichtig sind:

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des einwertigen Thaliums und des Silbers sind in äquivalenter Lösung ungefähr gleich — und zwar stets in erheblichem Maße — dissoziiert; in 1,0-normaler Lösung berechnen sich für sie aus dem Leitvermögen zwischen 0,6 und 0,75 liegende Werte des Dissoziationsgrades.

2. Die Salze der alkalischen Erden sind etwas schwächer dissoziiert als die entsprechenden der Alkalimetalle.

3. Die Sulfate und Nitrate von Mg, Zn, Cd, Fe^{II}, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Sn^{II} sind etwa gleich stark, und zwar in normaler Lösung zu etwa 20% dissoziiert.

---

[1]) G. Bredig, Zeitschr. phys. Ch. 13, 202 (1894); R. Abegg und St. Labendzinski, Zeitschr. Elektroch. 10, 77 (1904).

[2]) M. Rudolphi, Zeitschr. phys. Ch. 17, 385 (1895); J. H. van't Hoff, ebenda 18, 300 (1895); W. D. Bancroft, ebenda 31, 188 (1899).

[3]) W. Nernst, ebenda 38, 487 (1901); H. Jahn, ebenda 41, 257 (1902).

[4]) H. Jahn, ebenda 50, 129 (1904).

Ganz ähnliches gilt für die Chloride dieser Metalle, nur sind von diesen dasjenige des Zinks und namentlich das des Kadmiums erheblich schwächer dissoziiert als die der übrigen Metalle; Quecksilberchlorid ist fast gar nicht dissoziiert.

4. Die Salze von *Al*, *Cr* und Fe^{III} sind nur in geringem Maße dissoziiert.

5. Von den anorganischen Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, Überchlor- und Überjodsäure bei gleicher Äquivalentkonzentration so weitgehend dissoziiert wie ihre Alkalisalze; etwas geringer ist der Dissoziationsgrad von Schwefelsäure und Phosphorsäure, während Flußsäure nur schwach, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, unterchlorige Säure, Schwefelwasserstoff aber außerordentlich wenig dissoziiert sind.

6. Die Essigsäure und ihre Homologen sind in $^1/_1$-normaler Lösung zu nur 0,2 % bis 0,3 % dissoziiert.

7. Unter den Basen sind die Alkalihydrate und Erdalkalihydrate ähnlich weit dissoziiert wie ihre Salze; Ammoniak ist ähnlich wenig dissoziiert wie Essigsäure.

e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte.

Wie schon mehrfach hervorgehoben, ist für den Betrag des Leitvermögens der Elektrolyte die Temperatur von wesentlicher Bedeutung. Im Gegensatz zu den meisten Leitern erster Klasse wird das Leitvermögen der meisten Elektrolyte durch Temperatursteigerung erhöht, bei sehr niederer Temperatur konvergiert es gegen den Wert Null[1]), während die Metalle ja gerade hier ihren Widerstand fast verlieren. Von sehr niederen Temperaturen abgesehen, ist die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur sehr häufig innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen eine nahezu lineare und kann, wenn man von der Leitfähigkeit bei 18° ausgeht, durch die Formel

$$\varkappa_\vartheta = \varkappa_{18°}[1 + c(\vartheta - 18°)]$$

ausgedrückt werden[2]), in welcher c den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens, dessen Änderung für 1° C, bedeutet. Bei Salzen ist $c = 0{,}020 - 0{,}023$, bei starken Basen $0{,}019 - 0{,}020$, bei Säuren $0{,}009 - 0{,}016$ für mittlere Temperaturen, d. h. bei 1° Temperaturänderung erfährt das Leitvermögen eine Änderung um 1—2,3 %.

Betrachtet man die Formel

$$\varkappa = \eta\gamma(l_A + l_K) \quad ,$$

so sind hierin sowohl der Dissoziationsgrad γ wie die Ionenbeweglichkeiten Größen, welche durch Temperaturänderung beeinflußt werden können. Da die letzteren bedingt sind durch die der Fortbewegung der Ionen im Lösungsmittel entgegenstehenden Reibungswiderstände, und die innere Reibung der Flüssigkeiten stets mit zunehmender Temperatur abnimmt, die Flüssigkeiten dadurch „flüssiger" werden, so ist verständlich, daß Temperatursteigerung Erhöhung der Ionenbeweglichkeit hervorruft. In der Tat konnte F. Kohlrausch für einwertige Ionen nachweisen, daß jedes Ion einen eigenen Temperaturkoeffizienten seiner Beweglichkeit besitzt, welcher meist für Anionen wie für Kationen zwischen 0,020—0,026 liegt, und nur bei H' 0,0153, bei OH' 0,0180 beträgt. Dabei ergab sich das Gesetz, daß der Temperaturkoeffizient eine Funktion der Beweglichkeit und um so kleiner ist, je größer diese bei gewöhnlicher Temperatur ist. Dadurch nähern sich mit steigender Temperatur die Werte der Ionenbeweglichkeiten einander, die Überführungszahl nähert sich also, wie oben gesagt, immer mehr an 0,5.

---

[1]) J. Kunz, Zeitschr. phys. Ch. 42, 591 (1903).

[2]) C. Déguisne, Dissert. Straßburg 1895; F. Kohlrausch, Berl. Ak.-Ber. 1901, 1026 und 1902, 572.

Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte ändert sich mit der Temperatur in verschiedenem Sinne. In einem chemischen Gleichgewichte, wie es ja zwischen Ionen und nichtdissoziierten Molekeln besteht, bewirkt nach einem allgemeinen Gesetze der physikalischen Chemie Temperatursteigerung stets eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des in dem fraglichen Temperaturgebiet endothermen, des Wärme verbrauchenden Vorganges, Temperaturerniedrigung aber zugunsten des exothermen, des Wärme erzeugenden Vorganges. Bei Gasdissoziationen erfolgt nun meist der Zerfall in einfachere Moleküle unter Wärmebindung; er schreitet also vorwärts mit gesteigerter Temperatur. Bei der elektrolytischen Dissoziation wissen wir aber in vielen Fällen[1]), daß gerade der Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt. In solchem Falle muß also mit sinkender Temperatur die Dissoziation fortschreiten, während in dem ebenfalls vorkommenden entgegengesetzten Falle die elektrolytische Dissoziation ganz wie die Gasdissoziation mit steigender Temperatur begünstigt wird. Im ersteren Falle ruft also Temperatursteigerung zwei gegeneinander wirkende Einflüsse, Abnahme von γ und Erhöhung von $(l_A + l_K)$ hervor. Bei nicht zu großer Temperatursteigerung tritt der erstere Einfluß gewöhnlich stark zurück. Da aber bei höherer Temperatur der Temperaturkoeffizient von $(l_A + l_K)$ abnehmen kann, γ aber sich fortwährend verkleinert, so kann der Fall eintreten, daß diese Verkleinerung überwiegt und die allerdings seltene Ausnahme vorliegt, daß das Leitvermögen eines Elektrolyten einen negativen Temperaturkoeffizienten erhält, nachdem es vorher auf ein Maximum angestiegen ist. Derartiges ist z. B. bei Lösungen von unterphosphoriger Säure[2]) oberhalb 72° oder bei verdünnten Kupfersulfatlösungen[3]) gegen 100° beobachtet worden.

f) Dissoziation des Wassers.

Bisher wurde von uns das Wasser als ganz unbeteiligt am elektrischen Leitvermögen der wässerigen Lösungen angesehen. Das ist nun nicht ganz genau. Das Wasser hat vielmehr ein freilich sehr geringes Leitvermögen, welches gewöhnlich vernachlässigt werden kann, aber bei den Untersuchungen hochverdünnter oder sehr wenig dissoziierter Elektrolyte nicht mehr außer Betracht bleiben darf. Natürlich hängt das Leitvermögen des Wassers sehr von Spuren von Verunreinigungen ab, welche aus der Luft oder dem Gefäßmaterial stammen. Das reinste bisher dargestellte Wasser dürfte das gewesen sein, an welchem KOHLRAUSCH und HEYDWEILER[4]) folgende spezifische Leitfähigkeiten feststellten:

bei	0°	18°	25°	34°	50°
	$0{,}01 \cdot 10^{-6}$	$0{,}04 \cdot 10^{-6}$	$0{,}06 \cdot 10^{-6}$	$0{,}09 \cdot 10^{-6}$	$0{,}17 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm.

Die Leitfähigkeit eines sorgfältig, aber nicht unter Luftabschluß gereinigten Wasser ist etwa 20 mal so groß als diese Beträge.

Als die Ionen des Wassers haben wir $H^{\cdot}$ und OH' anzusehen. Treffen diese, z. B. von einer Säure und einer Basis geliefert, in einer Lösung zusammen, so vereinigen sie sich bis auf die sehr kleine von ihnen übrig bleibende Zahl freier Ionen zu Wasser. Hierin besteht im wesentlichen der Vorgang der Neutralisation starker Basen und Säuren: $H^{\cdot} + X' + M^{\cdot} + OH' = H_2O + X' + M^{\cdot}$.

Es ist für spätere Überlegungen von Wichtigkeit, die Konzentration der freien $H^{\cdot}$ und OH' im Wasser zu kennen. Wäre bei 18° in 1 Liter Wasser 1 Mol desselben, also 18 g, vollständig in seine Ionen gespalten, so wäre in der Formel $\varkappa = \eta\gamma(l_A + l_K)$ zu setzen: $\eta = 0{,}001$, $\gamma = 1$ und $l_A + l_K = 174 + 329{,}8 = 503{,}8$, d. h. es müßte $\varkappa = 503{,}8 \times 10^{-3}$ sein. Da es aber tatsächlich bei 18°

[1]) z. B. aus der Neutralisationswärme von Säuren oder Basen; vgl. NERNST, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 594 ff. und 642 ff.

[2]) S. ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Ch. 4, 96 (1889); 9, 339 (1892).

[3]) P. SACK, Wiedem. Ann. 43, 212 (1891).

[4]) Wiedem. Ann. 53, 209 (1894).

nur $0{,}038 \times 10^{-6}$ ist, kann η nicht, wie angenommen $= 0{,}001$ sein, sondern muß $\frac{0{,}038 \cdot 10^{-6}}{503{,}8 \cdot 10^{-3}} \times 0{,}001 = 0{,}75 \cdot 10^{-10}$ sein, d. h. in 1 Liter ist nicht 1 Mol sondern nur $0{,}75 \cdot 10^{-7}$ Mol Wasser in seine Ionen dissoziiert, d. h. 1 g H' und OH' sind erst in etwa 13 Millionen Liter Wasser von 18^0 vorhanden.

Für das Dissoziationsgleichgewicht $H' + OH' \rightleftarrows H_2O$ verlangt das Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{H'} \times c_{OH'}}{c_{H_2O}} = K \quad .$$

ist. Da nun die Konzentration der Dissoziationsprodukte äußerst klein ist, kann dadurch c_{H_2O} keine nennenswerte Änderung erfahren; es darf für eine bestimmte Temperatur als konstant gelten. Bezeichnen wir das konstante Produkt $K \times c_{H_2O}$ mit K', so wird

$$c_{H'} \times c_{OH'} = K' \quad .$$

Die Konstante K' bezeichnet man (wie man sieht, nicht ganz streng, da der Ausdruck „Ionenprodukt" richtiger wäre) als Dissoziationskonstante des Wassers. Da $c_{H'} = c_{OH'}$ je $= 0{,}75 \cdot 10^{-7}$ bei 18^0 ist, wird $K'_{18^0} = 0{,}56 \cdot 10^{-14}$, und ähnlich findet man $K'_{25^0} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$.

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.[1]

1. Die Gesetze der Elektroosmose.

Neben der Fähigkeit, Ionen gelöster Molekeln durch ein Lösungsmittel zu treiben, besitzt der elektrische Strom auch die Eigentümlichkeit, auf gewisse nichtgelöste Körper, welche sich in seiner Strombahn befinden, richtend und bewegend zu wirken. Die Erscheinungen, welche von dieser Betätigung des Stromes hervorgerufen werden, bezeichnet man als diejenigen der Elektroosmose oder Kataphorese. Sie sind schon 1807 von REUSS beobachtet worden und treten bei sehr vielen elektrochemischen Prozessen hervor; neuerdings hat man die Elektroosmose in sehr wertvoller Weise auch technisch nutzbar gemacht.

Diese Erscheinung tritt in übersichtlichster Form ein, wenn ein quer zu den Stromlinien angeordnetes Tondiaphragma den Elektrolyten in zwei Teile trennt, den im Anoden- und den im Kathodenraum. Alsdann steigt das Niveau der Lösung an der Kathode und sinkt an der Anode. Hierdurch wird man an die Vorgänge bei der Osmose erinnert, wobei ebenfalls das Niveau der Lösung steigt, das des Wassers aber sinkt. Diese Parallele, welche der Erscheinung den Namen gegeben hat, ist aber nur eine äußerliche. Denn während das Wesen der eigentlichen Osmose darin besteht, daß durch die halbdurchlässige Membran Wasser in die Lösung dringt und deren osmotischen Druck vermindert, wird bei der Elektroosmose die Lösung, im gedachten Falle die des Anodenabteils, als solche vom Strome in den Kathodenabteil hinübergetrieben.

Arbeitet man unter gegebenen Bedingungen, also mit einem bestimmten Elektrolyten und Diaphragma, und sendet einen Strom von konstanter Stärke durch das Diaphragma, so wird alsbald ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum hervorgerufen. Derselbe nimmt allmählich zu und bleibt schließlich konstant, wenn die äußeren Umstände nicht verändert werden. Jetzt herrscht Gleichgewicht, indem der hydrostatische Druck, welcher vom Kathoden- nach dem Anodenraum wirkt, gerade die Wirkung der Elektroosmose aufhebt. Man kann diese also durch den im Gleichgewicht vorhandenen Niveauunterschied messen. Dieser sei mit H bezeichnet; er ist, wie zuerst G. WIEDEMANN[2]) feststellte, proportional der Stromstärke J, dem spezifischen Widerstande der Lösung s und der Dicke des Diaphragmas d, sowie umgekehrt proportional dessen Querschnitt q, also

$$H = k \frac{J \cdot s \cdot d}{q} \quad .$$

Der Ausdruck $\frac{s\,d}{q}$ ist der Widerstand des mit dem Elektrolyten getränkten Diaphragmas, also $J \frac{s\,d}{q} = J \cdot W$, er entspricht also dem zwischen beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfall E, d. h.

$$H = k \cdot E \quad .$$

---

[1]) Vgl. das Referat von G. BREDIG, Ber. des V. internat. Kongresses f. angew. Chemie 1903. Bd. IV. S. 643. Zeitschr. Elektroch. 9, 738 (1903).

[2]) Pogg. Ann. 87, 321 (1852).

Der von der Elektroosmose hervorgerufene Druck- und Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum ist also proportional dem zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfalle. Die Stromstärke bestimmt diesen, dazu aber auch die Zeit, in welcher er sich einstellt, indem die in der Zeiteinheit unter gegebenen Umständen durch ein Tondiaphragma gepreßte Flüssigkeitsmenge der Stromintensität proportional ist.

Ein Tondiaphragman ist, wie wir schon sahen, als ein System von vielen Kapillaren anzusehen. Verfolgt man die Erscheinung an einzelnen Kapillaren, wie es zuerst G. QUINCKE[1]) tat, so kann man sich davon unabhängig machen, daß nur sehr wenig Stoffe sich wie Ton zur Herstellung von Diaphragmen eignen, und die Beziehungen der Stärke der Elektroosmose zu den in der Strombahn befindlichen festen Körpern ermitteln. Durch Benutzung von Kapillaren ergab sich zunächst, daß für eine und dieselbe Kapillare das Gesetz von WIEDEMANN gilt; bei Kapillaren aus gleichem Material zeigte sich aber weiter, daß die von der Elektroosmose in ihnen bewirkte Steighöhe der Flüssigkeit mit der Größe der von der Flüssigkeit benetzten Röhrenoberfläche wächst. In außerordentlich starkem Maße hängt aber die Erscheinung vom Material der Kapillaren sowie von der Natur der diese berührenden Flüssigkeit ab; durch Wechsel dieser Stoffe kann auch die Bewegungsrichtung umgekehrt werden, jedoch ohne daß die quantitativen Gesetzmäßigkeiten dadurch verändert würden. Es zeigte sich, daß eine wässerige Lösung in einer Silberkapillare nicht so hoch, in einer mit Schellack überzogenen Kapillare aber höher als unter sonst gleichen Bedingungen in einer gläsernen Kapillare steigt, daß auch Alkohol in Glas sich von der Anode nach der Kathode, Terpentinöl aber in umgekehrter Richtung bewegt, letzteres aber in Kapillaren aus Schwefel wieder in der Richtung des positiven Stromes getrieben wird.

Man sieht, es handelt sich hier um eine von der Größe der gegenseitigen Berührungsfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit sowie von der Natur beider abhängige Gegeneinanderverschiebung dieser Stoffe. In den vorgedachten Fällen sind das Diaphragma oder die Kapillaren an den ihnen erteilten Ort gebunden, der Strom kann sie von ihm nicht entfernen. Denkt man sich nun aber das Diaphragma oder die Kapillaren zu einem feinen Pulver zerkleinert, welches in der Flüssigkeit schwebt, so wird unter dem Einfluß eines Potentialgefälles wiederum die relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen den festen Körper stattfinden. Nur wird hier die erstere sich nicht auf einer Seite des letzteren aufstauen können, sondern durch die Schwere alsbald daran verhindert werden, und es wird der Einfluß des Potentialgefälles darin sich bemerkbar machen, daß der feste Körper von der Flüssigkeit sich zu trennen strebt. Bewegte diese sich vorher nach der Kathode, so wird nun der feinverteilte, feste Körper nach der Anode gedrängt werden und umgekehrt. Die lange bekannte Erscheinung, daß unter dem Einfluß eines Potentialgefälles eine Suspension feiner, fester Teilchen in einer Flüssigkeit an der einen Elektrode sich klärt, an der anderen sich verdichtet und in wässeriger Lösung letzteres zumeist an der Anode erfolgt, tritt damit in engste Beziehung zur elektrischen Endosmose.

In der Tat konnte QUINCKE auch feststellen, daß feinverteilter Ton in Wasser nach der Anode sich bewegt wie die verschiedensten anderen Körper, u. a. auch feinverteilte Metalle, daß in Terpentinöl aber solche Suspensionen zur Kathode getrieben werden, und nur der Schwefel hier zur Anode sich begibt.

Quantitativ ist hier wiederum der Druck, mit welchem Flüssigkeit und fester Körper gegeneinander bewegt werden, dem Spannungsabfall proportional, und dieser wird offenbar eine um so stärker treibende Kraft ausüben, je kleiner der Weg ist, über welchen er wirkt. Um also durch Elektroosmose möglichst starke

[1]) Pogg. Ann. 113, 574 (1861).

räumliche Verschiebungen suspensierter Stoffe hervorzubringen, wird man auf die Längeneinheit der Strombahn ein möglichst großes Spannungsgefälle zu erzeugen, der stromleitenden Flüssigkeit einen hohen Widerstand zu erteilen haben. Während man für elektrolytische, lediglich den Spannungsabfall an den Elektroden benutzende Wirkungen den Spannungsabfall in der Lösung tunlichst zu vermindern sucht, werden also zur Durchführung der Elektroosmose gerade die entgegengesetzten Bedingungen, hoher Spannungsabfall im Elektrolyten, günstig sein. Hierbei ist freilich zu bedenken, daß auch hohe Stromstärke eine stärkere Osmose bewirkt, der Widerstand also zur Erzielung möglichst günstiger Wirkungen nicht beliebig gesteigert werden darf.

Für die Elektroosmose ist natürlich Stromdurchgang durch die Lösung erforderlich; sie wird daher stets von elektrolytischen Erscheinungen an den Elektroden und von Ionenwanderungen begleitet sein. Sie hängt aber nicht wie diese vom Faradayschen Gesetz ab, sondern unterliegt besonderen Beeinflussungen durch die Stromstärke. Die in der Zeiteinheit von der Elektroosmose in bestimmter Richtung beförderten und schließlich an den Elektroden sich besonders anhäufenden und daher zur Abscheidung gelangenden Substanzmengen sind zwar um so höhere, je größer die Stromstärke ist. Aber zwischen letzterer und dem Äquivalentgewicht dieser Substanzen besteht durchaus nicht die vom Faradayschen Gesetz verlangte Beziehung, sondern es herrschen ganz eigenartige, scheinbar sehr verwickelte und noch gar nicht genau erkannte Beziehungen zwischen der Stromstärke und den elektroosmotisch beförderten und abgeschiedenen Stoffmengen.

Zur Erklärung der Elektroosmose nahm QUINCKE an, daß in irgend einem heterogenen System, also bei einer gegen einen festen oder gasförmigen Körper oder gegen eine zweite Flüssigkeit angrenzenden Flüssigkeit, die beiden sich berührenden Bestandteile des Systems an ihrer Grenzfläche sich gegenseitig elektrisch laden. Gelangt nun ein solches System in ein elektrisches Potentialgefälle, so werden elektrostatische Wirkungen eintreten, es wird der positiv geladene Teil des Systems in der Richtung des positiven, der negativ geladene Teil in der Richtung des negativen Stromes bewegt werden, somit werden beide auseinandertreten und sich gegeneinander bewegen, ganz wie die Ionen eines Salzes es unter einem Potentialgefälle tun. Später hat v. HELMHOLTZ[1]) gezeigt, daß unter solcher Annahme die Tatsachen auch in ihren quantitativen Beziehungen zu den Stromgrößen zu übersehen sind.

Die beiden besprochenen Erscheinungsformen der Elektroosmose erfahren dann folgende Beleuchtung: Ist z. B. ein Tondiaphragma in einer wässerigen Lösung in eine Strombahn eingeschaltet, so lädt sich das Diaphragma negativ, die wässerige Lösung aber positiv, da wo sich beide berühren, also vor allem in den Porenkanälen im Diaphragma. Unter dem Einfluß des positiven Stromes kann hier die Flüssigkeit ihren Platz verlassen und in dessen Richtung sich nach der Kathode bewegen, während das an seinen Platz gebundene Diaphragma der Wirkung des negativen Stromes nicht nachgeben kann, dagegen ein Anstauen der Flüssigkeit auf der Kathodenseite erlaubt. Unter dem hierdurch hervorgerufenen hydrostatischen Druck fließt Flüssigkeit dauernd vom Kathodenraum nach dem Anodenraum zurück, und zwar findet diese Bewegung in der Mitte der Poren statt, während an deren Wänden die Lösung durch das Potentialgefälle im entgegengesetzten Sinne bewegt wird. Je größer nun dieses Gefälle im Diaphragma ist, mit um so größerer Kraft wird diese Bewegung stattfinden, um so mehr muß auch der hydrostatische Druck im Kathodenraum steigen, um den elektrostatischen Druck zu kompensieren. Daß diese Erscheinungen in anderen Fällen ihrem Betrage nach von der Größe und Richtung des an der Grenzfläche des gedachten heterogenen Systems eintretenden elektrischen Spannungsunter-

[1]) Wiedem. Ann. 7, 337 (1877).

schiedes beeinflußt sind, und daß die sich ladenden Stoffmengen wiederum von der Ausdehnung dieser Grenzfläche abhängen müssen, ist selbstverständlich.

Denken wir uns nun feinverteilten Ton in einer wässerigen Flüssigkeit suspendiert, so steht nichts mehr dem entgegen, daß die elektrisch entgegengesetzt sich ladenden Teile unter dem Einfluß eines Potentialgefälles sich auseinander bewegen. Dann wird die wässerige Flüssigkeit wieder nach der Kathode, der Ton aber nach der Anode sich bewegen. Da aber das Wasser sich bei dieser Anordnung dort nicht aufstauen kann, wird die Wirkung nur darin bestehen, daß die trübe Flüssigkeit sich an der Kathode klärt, und der Ton sich um die Anode anhäuft und insbesondere sich auf dieser niederschlägt.

Umgekehrt werden nun auch durch Bewegung einer wässerigen Lösung durch ein Diaphragma hindurch dauernd am Ton positiv sich ladende Teilchen unter dem Druck des Wassers fortgeführt; verbindet man jetzt die beiden Seiten des Diaphragmas durch einen Schließungsdraht, so muß in diesem ein Strom von der Ausflußseite des Wassers nach der Eintrittsseite fließen. Diese Diaphragmenströme hat schon QUINCKE beobachtet[1]). Ihnen analog sind Ströme, welche dadurch entstehen, daß man eine feine Suspension unter der Schwere durch eine Flüssigkeit, z. B. feine Metallpulver durch eine verdünnte Salzlösung, hindurchfallen läßt. Laden sich hier die Metallteilchen negativ, so nehmen sie negative Ladungen mit sich, im Wasser, von dem sie sich entfernen, positive zurücklassend, der Strom wird also der Fallrichtung des Metalles entgegenfließen. wie es vorliegenden Beobachtungen entspricht.

Erlaubt also die Theorie, die Erscheinungen weitgehend zu überblicken, so gibt sie doch keine Auskunft auf die Frage, woher denn nun der hier angenommene elektrische Gegensatz an der Grenze eines heterogenen Systems eigentlich stammt, dessen von der stofflichen Natur der sich berührenden Körper im höchsten Maße abhängige Größe und Richtung ja für den Verlauf der Erscheinungen ausschlaggebend ist. Diese Frage kann auch zurzeit noch nicht beantwortet werden; aber man hat empirisch gewisse Regelmäßigkeiten festgestellt und das Auftreten jenes elektrischen Gegensatzes mit anderen Erscheinungen in Zusammenhang bringen können.

A. COEHN[2]) hat Beziehungen zwischen dem Sinne der gegenseitigen Ladung der Stoffe und deren Dielektrizitätskonstanten festgestellt. Unter der Dielektrizitätskonstante verstehen wir eine Größe, welche zur Kennzeichnung des elektrischen Verhaltens der Isolatoren oder der Dielektrika dient. Denken wir uns eine Anzahl solcher Stoffe in Form gleich großer, plattenförmiger Schichten von gleicher Dicke gebracht, und stellen wir Kondensatoren her, indem wir die gedachten Platten auf beiden Seiten mit Metallbelegungen versehen, und der einen von ihnen elektrische Ladungen zuführen, während die andere zur Erde abgeleitet ist, so wird ein Körper ein um so besseres Dielektrikum sein, je mehr die Ladungen der ersteren Belegung erhöht werden können, je größer also die Kapazität des Kondensators werden kann, bis zwischen seinen Belegungen eine bestimmte Spannungsdifferenz vorhanden ist. Setzen wir die unter gegebenen Bedingungen aufzunehmende Ladung des Kondensators = 1, wenn das Dielektrikum aus Luft besteht, so sind die für andere Dielektrika unter gleichen Umständen sich ergebenden Höchstladungen deren Dielektrizitätskonstanten. Zu ihrer Messung hat W. NERNST[3]) ein sehr bequemes und genaues Verfahren ausgearbeitet, auf welches hier verwiesen sei; nur die für einige flüssige und feste Körper ermittelten Werte von Dielektrizitätskonstanten seien angeführt.

---

[1]) Pogg. Ann. 107, 1 (1859); 110, 38 (1860).

[2]) Wiedem. Ann. 64, 217 (1898); vgl. auch ebenda 66, 1191 (1898) und A. HEYDWEILER, ebenda 66, 535.

[3]) Zeitschr, physik. Ch. 14, 626 (1894); ein anderes ebenfalls recht bequemes und genaues Verfahren rührt von P. DRUDE her, Zeitschr. phys. Ch. 23, 267 (1897).

Flüssigkeiten (18°)		Feste Stoffe	
Wasser	80	Diamant	über 6,2
Methylalkohol	32	Topas	6,56
Äthylalkohol	26,1	Bergkristall	4,5
Anilin	7,3	Kalkspat	8—8,5
Chloroform	5,0	Glimmer	4—8
Äther	4,35	Glas	4—7
Schwefelkohlenstoff	2,58	Schellack	2,8—3,7
Benzol	2,29	Schwefel	2—4
Terpentinöl	2,23	Hartgummi	2—3

Die von COEHN empirisch gefundene Regelmäßigkeit ist nun diese: Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante.

Angesichts der außerordentlich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers, welche überhaupt nur noch von der der Blausäure und von der des Wasserstoffsuperoxyds übertroffen wird, ist danach klar, daß im Wasser sehr viele Suspensionen nach der Anode wandern, während in dem eine nur geringe Dielektrizitätskonstante zeigenden Terpentinöl das Gegenteil stattfindet.

2. Das Verhalten kolloïdaler Lösungen zum elektrischen Strom.

In sehr ausgedehntem Maße treten die Erscheinungen der Elektroosmose bei den sogenannten kolloïdalen Lösungen oder Pseudolösungen hervor. Man kann viele Metalle, ferner schwer lösliche Metall- und Nichtmetalloxyde, Sulfide[1]), ferner organische Farbstoffe, Stärke, Gummi, Leim, Eiweißkörper usf. in einer dem Augenschein nach homogenen Lösung halten. Doch zeigen in solchen diese Körper, daß ihnen die wichtigste Eigenschaft der eigentlich gelösten Körper, der osmotische Druck, die Diffusionsfähigkeit, ganz oder so gut wie ganz fehlt, so daß sie von den eigentlichen gelösten Körpern durch Dialyse, d. h. infolge ihrer Unfähigkeit, gleich jenen durch die Poren von Pergamentpapier in Wasser hinein zu diffundieren, getrennt werden können.

Daß es sich in solchen Lösungen nur um scheinbar homogene, tatsächlich aber heterogene Systeme handelt, lehrt vor allem die optische Untersuchung[2]) der kolloidalen Lösungen sowie die Tatsache, daß z. B. die kolloïdalen Lösungen der Metalle, welche gewöhnlich durch vorsichtige chemische Reduktion von verdünnten Metallsalzlösungen bereitet werden, nach BREDIG[3]) ebensogut durch Zerstäubung der Metalle in Wasser herzustellen sind, wenn man einen Lichtbogen von etwa 30 Volt zwischen zwei Drähten z. B. aus Platin oder Gold, unter Wasser überschlagen läßt.

Bringt man nun kolloïdale wässerige Lösungen in ein Spannungsgefälle, so unterliegen sie ganz wie gröbere Suspensionen der Elektroosmose[4]), welche hier, zumal infolge der Kleinheit der suspendierten Teilchen und der dadurch für das Auftreten von Ladungen verfügbaren großen Fläche, besonders leicht recht stark hervortritt. Es werden nun die einen Kolloïde vom Strom nach der Anode getrieben und scheiden sich hier aus, teils als Pulver, wie die Metalle, teils als Gallerte wie die Kieselsäure, andere Kolloïde wandern nach der Kathode und scheiden sich auf dieser ab. Als Körper der ersten Art, als negative Kolloïde,

[1]) Vgl. A. LOTTERMOSER, Anorganische Kolloïde, Stuttgart bei ENCKE. Literaturübersicht ferner: A. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 122 (1904).

[2]) S. E. LINDER und H. PICTON, Journ. Chem. Soc. 61, 160 (1892); G. BREDIG, Zeitschr. angew. Chemie 1898, 951. H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY, Drud. Ann. 10, 1 (1903).

[3]) Zeitschr. Elektroch. 4, 514 (1898).

[4]) A. COEHN, Zeitschr. Elektroch. 4, 63 (1897); R. ZSIGMONDY, Lieb. Ann. 301, 29 (1899).

erweisen sich die Metalle, Metallsulfide, Kieselsäure, Tannin, Stärke, Gelatine, Karamel, Indigo, während Eisenhydroxyd, Kadmiumhydroxyd, Methylviolett, Hofmanns Violett, Magdalarot, Hämoglobin der Kathode zuwandern, positive Kolloïde bilden.

Der in ihrer Wanderungsrichtung sich zeigende Gegensatz beider Kolloïdarten tritt nun auch in mancher anderen Hinsicht hervor. Alle Kolloïde haben die Eigenschaft gemeinsam, aus ihren kolloïdalen Lösungen, welche schon GRAHAM als Hydrosole bezeichnete, durch Elektrolytzusätze abgeschieden zu werden, bald als Pulver oder Flocken, bald als Gallerte, teils ferner in einer nach Entfernung des fällenden Körpers wieder kolloïdal löslichen Fällung, als Hydrogel, teils als unlöslicher Niederschlag (umkehrbare und nichtumkehrbare Fällung). Die Konzentration, welche ein Elektrolyt in einer kolloïdalen Lösung annehmen muß, um eine für das Auge wahrnehmbare Ausscheidung hervorzurufen, ist nach der Art des Kolloïds sowie nach der Art des Elektrolyten eine außerordentlich verschiedene und ist um so geringer, je unbeständiger das Kolloïd ist.

Die einzelnen Kolloïde zeigen nun einen sehr verschiedenen Grad von Beständigkeit; manche sind überhaupt nur schwer und dann nur mittels konzentrierter Salzlösungen fällbar, wie Gelatine, Gummi arabicum, Stärke, andere dagegen sind schon gegen sehr verdünnte Salzlösungen empfindlich, wie Eisenhydroxyd, Arsensulfid, Gold. Zwischen beiden Arten besteht ein sehr weiter Zwischenraum. Wenngleich in diesem eine Anzahl Zwischenglieder existieren, wie Kieselsäure oder die Fermente, so kann man doch die gedachten Gruppen als stabile und instabile Kolloïde voneinander unterscheiden.

Für den Einfluß der Natur des Elektrolyten gelten nun folgende Gesetzmäßigkeiten[1]):

1. Positive Kolloïde werden sehr viel leichter durch einsäurige Basen, wie *NaOH*, nur schwer aber durch einbasige Säuren, wie *HCl*, gefällt; negative Kolloïde verhalten sich umgekehrt.

Der günstige Einfluß der Säuren bzw. Basen äußert sich sogar so weit, daß ein als Hydrogel abgeschiedenes positives Kolloïd, wie Eisenhydroxyd, durch eine Spur Salzsäure, ein negatives Kolloïd, wie Kieselsäure, durch eine Spur Natronlauge wieder verflüssigt werden kann, daß diese Stoffe also die Beständigkeit der Kolloïde nicht nur nicht vermindern sondern vielmehr begünstigen. So fand auch BREDIG[2]), daß seine durch Zerstäubung hergestellten Gold- oder Platinlösungen, also negative Kolloïde, beständiger waren, wenn sie in sehr verdünnter Kalilösung als wenn sie in reinem Wasser hergestellt wurden.

Besonders interessant ist in dieser Hinsicht das Eiweiß: es kann sowohl durch etwas Natronlauge wie durch ein wenig Salzsäure verflüssigt werden; in der ersteren Lösung aber wird es zur Anode, in der letzteren aber zur Kathode getrieben[3]). Dazwischen muß natürlich ein Punkt bestehen, an welchem unter einem Potentialgefälle das Eiweiß sich nicht bewegt. Auch viele mit dem Auge als solche erkennbare Suspensionen, z. B. Nickeloxyd, Zinkoxyd, Zinkkarbonat, Kupferoxyd, violettes Chromchlorid u. a. wandern unter einem Potentialgefälle in entgegengesetzter Richtung je nachdem man dem Wasser eine ganz schwach alkalische oder ganz schwach saure Reaktion erteilt[4]).

---

[1]) H. SCHULTZE, Journ. prakt. Ch. 25, 431 (1882); E. v. MEYER und A. LOTTERMOSER, Journ. prakt. Ch. 56, 247 (1897); S. E. LINDER und H. PICTON, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895); W. B. HARDY, Zeitschr. physik. Ch. 33, 385 (1900); H. FREUNDLICH, ebenda 44, 129 (1903); J. BILLITZER, ebenda 45, 307 (1903); V. HENRY, A. MAYER und STODEL, Compt. rend. de la Soc. de Biologie 55, 1613, 1666 (1903); W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1095 (1904) und Gött. Nachr. 1904, 157.

[2]) Anorganische Fermente, Leipzig bei Engelmann, S. 24 u. ff.

[3]) W. B. HARDY, a. a. O. 387; Ähnliches liegt vielleicht auch bei der Kieselsäure vor, vgl. E. JORDIS und E. H. KANTER, Zeitschr. anorg. Ch. 35, 16 (1893).

[4]) J. PERRIN, Compt. rend. 136, 1441; 137, 513 (1903) und Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

Wir dürfen nach alledem ein Hydrosol als ein elektrisches Gleichgewicht einer sehr feinen Suspension mit einer verdünnten Lösung eines geeigneten Elektrolyten betrachten[1]).

2. Wirken Salze fällend, so ist gegenüber positiven Kolloïden das Anion, gegenüber negativen Kolloïden das Kation der Salze wesentlich bestimmend. Die Ionen mit derselben Ladungsart haben eine sehr verschieden starke fällende Wirkung, welche vor allem von ihrer Wertigkeit abhängt und außerordentlich stark mit dieser steigt; das Salz eines dreiwertigen Metalls oder Säurerestes wirkt etwa 1000 bis 1500 mal so stark wie dasjenige eines einwertigen Metalles oder Säurerestes. Es sind daher positive Kolloïde besonders empfindlich z. B. gegen zitronensaure Salze, negative gegen Aluminiumsalze.

Bei mehrbasischen Säuren oder Basen kann die Wirkung des mehrwertigen Ions vorwalten, und die für die analogen einwertigen Verbindungen geltenden, unter 1. angeführten Beziehungen verdecken: Schwefelsäure oder Zitronensäure fällen Eisenhydroxyd, Baryumhydrat Silberkolloïd.

Diese Wirkung der Salze beruht nun darauf, daß sie das elektrostatische Gleichgewicht der Hydrosole stören. Sie können dies durch chemische Beeinflussung der suspendierten Stoffe wie durch Änderung des elektrischen Verhaltens der Lösungen tun. Da Kolloïde bei ihrer Ausfällung stets durch eine sehr eigenartige, ihrer Natur nach noch nicht ganz klargelegte Wirkung auch leicht lösliche Elektrolyte mit sich niederreißen, und daher z. B. das elektrische Leitvermögen der Lösungen, in denen sie sich niederschlagen, vermindern[2]), so sind die aus kolloïdalen Lösungen erhaltenen Niederschläge meist nicht rein[3]). Schlüsse aus der Zusammensetzung derartiger Fällungen auf die Natur der in den Hydrosolen suspendiert vorhandenen Stoffe, bzw. auf deren chemische Veränderungen sind daher unsicher.

Daß vorhandene Ionenladungen das elektrische Verhalten eines Lösungsmittels erheblich ändern müssen, liegt auf der Hand. Hierin dürfte vor allem der Grund liegen, daß Nichtelektrolyte im allgemeinen nicht oder nur verhältnismäßig sehr schwach fällend auf Hydrosole wirken. Andererseits kann man auch ohne Elektrolytzusatz das elektrische Verhalten verschiedener Dielektrika verändern, und zwar wirken in dieser Hinsicht Radiumstrahlen ebenso wie auf Luft, auch auf andere Dielektrika ein[4]). Demgemäß werden auch Kolloïde durch die β-Radiumstrahlung gefällt, doch tritt auch hier wieder in sehr interessanter Weise der Gegensatz von beiden Arten der Kolloïde hervor, indem nur die positiven Kolloïde durch jene, negative Elektronen vorstellende Strahlung gefällt werden, nicht aber negative Kolloïde[5]).

3. Entgegengesetzt geartete Kolloïde von etwa gleicher Größenordnung der Stabilität fällen sich meistens gegenseitig. Ein beständiges Kolloïd der einen Art macht oft ein unbeständiges der gleichen Art beständiger, dagegen, in kleiner Menge zugesetzt, ein solches der entgegengesetzten Art zunächst weniger beständig, in reichlicherer Menge zugefügt, aber wiederum beständiger. Man kann also z. B. einerseits Gold durch Zirkonoxyd, Antimonsulfid durch Thoriumoxyd, Silber durch Eisenhydroxyd ausfällen, andererseits durch genügenden Zusatz von Gelatine oder Gummi arabicum jedes Kolloïd erheblich beständig machen; für das elektrische Verhalten ist dann stets das beständige Kolloïd ausschlaggebend.

4. Die Einwirkung der Elektrolyte auf Kolloïde beginnt nicht erst dann, wenn momentan eine dem Auge bemerkbare Trübung erscheint. Auch schon

[1]) Vgl. auch E. Jordis, Zeitschr. Elektroch. 10, 509 (1904), welcher freilich eine chemische Bindung zwischen Kolloïd und begleitendem Elektrolyt annimmt.

[2]) V. Henry a. a. O.

[3]) Vgl. Jordis und Kanter a. a. O.; Duclaux, Compt. rend. 138, 144, 571, 809 (1904); vgl. A. Lottermoser, Journ. prakt. Ch. 68, 357 (1903).

[4]) A. Becker, Drud. Ann. 12, 124 (1903).

[5]) V. Henri und A. Mayer, Compt. rend. 138, 521 (1904).

vorher wirkt der Elektrolyt ein, und zwar stetig stärker mit wachsender Konzentration. Die Wirkung besteht in einer Verdichtung der Suspension, einer Vergrößerung der einzelnen suspendierten Teilchen. Diese Veränderungen erfordern oft Zeit; der Eintritt momentaner, sichtbarer Trübung ist daher das Ergebnis recht mannigfacher Einflüsse. Das Hydrosol der Kieselsäure wird vor dem Gerinnen immer zähflüssiger, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; die auf starker Oberflächenentwicklung beruhenden Enzymwirkungen erfahren oft durch Elektrolytzusätze allmähliche Abschwächungen; kolloïdale Metalle ändern auf vorsichtig gesteigerten Elektrolytzusatz ihre Farbe: die zunächst roten kolloïdalen Goldlösungen werden z. B. unter geeigneten Bedingungen blau, ehe sie Fällung erleiden[1]).

Es stehen also sehr mannigfache Erscheinungen mit dem elektrischen Gegensatz zwischen den Kolloïden und einer wässerigen Lösung in enger Beziehung und können ihrerseits wohl auch in der weiteren Entwicklung der Forschung zur Aufklärung der Natur dieses elektrostatischen Gegensatzes förderlich sein.

3. Nutzanwendung der Elektroosmose.

Es lassen sich nun manche nützlichen Folgerungen aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten ziehen: Die hohe physiologische Bedeutung derselben, welche darin liegt, daß im tierischen und pflanzlichen Organismus die Kolloïde überwiegen — die Blutkörperchen sind ebenso wie das Protoplasma in Gestalt kolloïdaler Lösungen vorhanden —, kann hier nur gestreift werden[2]).

Dagegen sei einer technischen Nutzanwendung gedacht. Daß zwischen kolloïdalen Lösungen und gröberen Suspensionen nur graduelle Unterschiede bestehen können, liegt auf der Hand. Den Ton erkannten wir in wässeriger Suspension als negativ; die Beständigkeit seiner Suspensionen wird daher durch starke Säuren beeinträchtigt, durch einsäurige Alkalien von mäßiger Konzentration erhöht werden. Eine gegebene Wassermenge wird also einen Ton um so inniger durchdringen, einen um so weniger zähen, flüssigeren Brei geben, je mehr ihr durch einen kleinen Alkalizusatz die größte Fähigkeit gegeben ist, Ton suspendiert zu halten. Darauf beruht das etwa seit 1895 im großen Maßstabe angewandte Verfahren, den bis dahin stets nur unmittelbar oder mittelbar mit der Hand formbaren Ton gießbar zu machen. Rührt man plastischen Ton (z. B. Löthhainer Steingutton) mit einem etwa 0,5 % Soda enthaltenden Wasser an, so kann man ihn mit so wenig desselben dünnflüssig machen, daß nach dem Eingießen in Gipsformen, die an deren Wänden eintrocknenden und fest werdenden Tonmassen dabei nicht mehr zerreißen, während an reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser zur Erreichung gleicher Dünnflüssigkeit so viel verbraucht wird, daß beim Eintrocknen das Zerreißen der Masse unvermeidlich ist.

Aber auch die Elektroosmose selbst hat in der jüngsten Zeit angefangen, sich als sehr wertvoll für verschiedene technische Anwendungen zu erweisen. Man könnte zunächst daran denken, sie zur Trennung feiner Suspensionen vom Wasser zu benutzen. Es gibt viele Körper, welche auch unter Druck nur unvollkommen durch Filtration von Wasser, in dem sie verteilt sind, getrennt werden können. Schon das Abscheiden eines noch recht weichen Tonbreies durch Filtration von Aufschlemmungen hoch plastischer Tone ist nur schwer durchzuführen; Alizarin und ähnliche Farbstoffe kommen als „Paste", d. h. als wässeriger Brei in den Handel, weil eine weitere Trocknung durch Filtration

[1]) Vgl. z. B. A. Gutbier und F. Resenschenk, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 112 (1904).

[2]) Vgl. auch die Diskussion über die gegenseitigen Beziehungen von Toxinen und Antitoxinen, Zeitschr. Elektroch. 10, 668 ff. (1904); sowie J. Bechold, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 385 (1904); M. Neisser und Friedemann, Münch. med. Wochenschr. 1903 Nr. 11. 1904 Nr. 19; J. Billitzer, Wiener Akad. 113, 1159 (1904).

technisch nicht durchführbar ist. Der Grund dieser Schwierigkeiten dürfte wohl in den zwischen Suspension und Flüssigkeit bestehenden erheblichen elektrostatischen Anziehungen bestehen. Man kann nun in der Tat gerade in den genannten Fällen sehr leicht mit Hilfe der Elektroosmose eine Trocknung herbeiführen: wenn man z. B. Alizarinpaste im möglichst schlecht leitendem Wasser etwa einem Spannungsgefälle von 75 Volt aussetzt[1]), wodurch an einer Zinkanode alsbald aus dem vorher dünnflüssigen Schlamm eine dicke, sehr viel wasserärmere kompakte Schicht von Alizarin sich fest niederschlägt. In dieser Gestalt ist das Verfahren freilich noch nicht brauchbar, da die gleichzeitige Elektrolyse hier Zink auflöst. Würde man eine unlösliche Anode anwenden, so würde die hier auftretende Gasentwickelung das Absetzen des feinpulverigen Niederschlags stören. Die technische Verwertung der Elektroosmose wird in diesem Falle erst nach Überwindung dieser Schwierigkeiten eintreten können.

Dagegen ist das Problem schon vollständig gelöst für die Trocknung in der Natur vorkommender breiförmiger Körper, welche überhaupt nicht filtrierbar sind. Als Typus kann hier der Torfbrei gelten, welcher als zäher Schlamm mit 85—90% Wasser an vielen Orten, z. B. in Ostpreußen, Bayern, Irland, in sehr großen Massen vorkommt. Seine Entwässerung durch Abpressen oder Zentrifugieren ist undurchführbar, da sehr bald an der Stelle des Wasseraustritts der Torf unter dem auf ihn ausgeübten Druck eine undurchlässige, etwa kautschukartige Schicht bildet. Wollte man ihn durch Abdampfen entwässern etwa bis auf 50% Wasser, so würden auf 1 kg Torf von 90% Wasser 493 Kilogrammkalorien nötig sein. Würde nun der Torf an der Luft bis auf 20% Wasser trocknen, was leicht geschieht, und dabei — günstig gerechnet — ein Material von 4500 Cal. Brennwert pro kg geben, so würde man 0,12 kg Endprodukt gewinnen, welches 540 Kilogrammkalorien liefern könnte. Es wäre also auch das Trocknen durch Verdampfen ganz unrentabel. Deshalb waren alle als Brei vorliegenden Torfmassen bis vor kurzem ganz unverwertbar. Hier hat nun die Elektroosmose erfolgreich eingegriffen. Bringt man nämlich Torfbrei zwischen eine netzartig durchbrochene Kathode und eine im wesentlichen massive Anodenplatte und legt an die Elektroden eine der geringen Leitfähigkeit des Torfbreis entsprechende höhere Spannung an, so wird, wie Graf B. SCHWERIN[2]) gefunden hat, alsbald der Torf von der Kathode fort nach der Anode getrieben, und das von ihm verlassene Wasser fließt ab, während an der Anode eine feste Kruste sehr wasserarmen Torfes entsteht. Deren Ausbildung wird dank der Zähigkeit des Torfes durch die elektrolytische Gasentwicklung nicht gestört. Da aber die Masse infolge der so erreichten starken Entwässerung erheblich schwindet, würde sie bald von der Anode sich loslösen, und dies würde zur Schwächung bzw. Unterbrechung des Stromes führen, wenn man nicht häufiger durch einen gelinden Druck die Anode immer wieder auf den Tonbrei andrückt. Dieses Verfahren ist außerordentlich wirksam; unter 72 Volt lassen sich im Laboratoriumsversuch z. B. mit 2,2 Ampere aus einer Torfbreischicht von 1500 qcm Grundfläche und 4 cm Höhe in $^1/_2$ Stunde etwa 2 l Wasser abscheiden, d. h. etwa 6000 mal so viel Wasser, als die gleiche Strommenge elektrolytisch zu zersetzen vermag. Man treibt praktisch die Entwässerung durch Elektroosmose so weit, daß 50—60% des im Torf vorhandenen Wassers entfernt werden. Das Produkt der Elektroosmose enthält noch 60—65% Wasser; es bildet aber feste, gut zusammenhängende Platten, welche nun leicht durch Lufttrocknung bis auf etwa 20—25% zu entwässern sind und ein sehr schwefelarmes Brennmaterial von 4000—4500 Cal. Brennwert pro kg geben. Da unter günstigen Umständen 1 kg fertiger Ware zu seiner Herstellung, soweit die Elektroosmose in Frage kommt, etwa 60 Wattstunden = 51 Kilogrammkalorien braucht, so ist das Verfahren ein außerordent-

[1]) Graf B. SCHWERIN, Zeitschr. Elektrotech. 9, 739 (1903).
[2]) D. R. P. 124509, 124510, 128085, 131932, 150069.

lich ökonomisches und vorteilhaftes und wird bereits in größerem Umfange technisch betrieben.

Ähnlich wie Torf kann man auch den gallertartigen Seeschlick durch Elektroosmose trocknen und gewinnt so aus einem sonst nicht verwertbaren Stoffe ein Ausgangsmaterial zur Ammoniakbereitung. Handelt es sich darum, den Saft von Rübenschnitzeln zu gewinnen, so kann man auch diese mittels Elektroosmose behandeln; an der Kathode läuft dann die in der Rübe vorhandene Zuckerlösung ab. Gegenüber den bestehenden Verfahren der Zuckergewinnung scheint aber dieses Verfahren durch den Bedarf an elektrischer Energie zur Zeit noch zu teuer zu sein.

Eine weitere Anwendung versucht man seit lange, aber bisher ohne sicheren Erfolg, der Elektroosmose in der Gerberei zu geben. Der Prozeß des Gerbens, der Lederbildung, beruht nach den wohlbegründeten Überlegungen von TH. KÖRNER[1]) auf einer gegenseitigen Durchdringung zweier Kolloïde, des Gerbstoffs und der gequellten Hautteilchen. Ein in einer Gerbstoffauflösung erzeugtes Potentialgefälle kann einerseits den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreiben, andererseits aber auch die Gegeneinanderverschiebung und damit die gegenseitige Durchdringung der beiden sich vermutlich fällenden Kolloïde (vgl. oben Gesetzmäßigkeit 3) beschleunigen[2]). Durch Elektroosmose ist also eine sehr erhebliche Beschleunigung des Gerbprozesses möglich[3]). Im einzelnen sind die Erfahrungen auf diesem Gebiete noch sehr widerspruchsvoll. Die Fortentwicklung der Theorie des Gerbeprozesses wird sicherlich auch die Bedeutung der Elektroosmose für diesen Vorgang klarstellen und der Praxis zeigen, in welcher Weise und in welchem Umfange das große Gewerbe der Lederfabrikation von der Anwendung des elektrischen Stromes für sich Nutzen ziehen kann.

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, I—III (1899 bis 1903) Freiberg bei CRAZ und GERLACH. Siehe auch: Handbuch der angew. physikal. Chemie; TH. KÖRNER, Die Kolloïde.

[2]) F. ROEVER, Wiedem. Ann. 57, 397 (1896).

[3]) FÖLSING, Zeitschr. Elektroch. 2, 167 (1895).

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines.

Wir haben oben in Kapitel 5 gesehen, daß beim Durchfließen eines Stromes durch einen Elektrolyten Spannungsbeträge außer zur Widerstandsüberwindung auch zur Leistung der an den Elektroden vom Strome zu vollbringenden chemischen Arbeit aufzuwenden sind. Näheren Aufschluß gegeben über die Beziehungen der Spannung zu den vom Strome hervorgerufenen chemischen Änderungen hat die Untersuchung des umgekehrten Vorganges, der Erzeugung elektrischer Energie auf Kosten chemischer Arbeit. Dieser vollzieht sich in Apparaten, welche als galvanische Elemente bezeichnet werden.

Seit VOLTAS klassischen Untersuchungen wissen wir, daß, wenn zwei verschiedenartige Leiter erster Klasse, etwa zwei verschiedene Metalle, in einen oder mehrere — und zwar dann miteinander in Berührung stehende — geeignete Leiter zweiter Klasse eintauchen, zwischen ihnen eine elektrische Spannung besteht. Wird derselben Gelegenheit zum Ausgleich durch einen Schließungskreis gegeben, so fließt in diesem ein galvanischer Strom, und die beschriebene Stromquelle wirkt als ein galvanisches Element, eine galvanische Kette.

Früher glaubte man, daß die EMK dieser Elemente wesentlich durch die mittels des Schließungskreises bewirkte gegenseitige Berührung der beiden verschiedenartigen metallischen Leiter hervorgerufen sei. Die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung der Energie auf galvanische Elemente hat aber dargetan, daß die während der Schließung eines solchen in ihm sich abspielenden chemischen Vorgänge die Energiequelle für die im Schließungskreise auftretende elektrische Energie sind. Dieser Sachverhalt ist namentlich durch H. v. HELMHOLTZ klargelegt und eingehend erörtert worden. Eine sehr fruchtbare Vorstellungsweise über den Mechanismus der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist 1889 von W. NERNST[1]) entwickelt worden unter Anlehnung an die Theorien von der elektrolytischen Dissoziation und vom osmotischen Druck. Wir wollen im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen.

Für die Bestimmung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente wird das oben (S. 19) beschriebene Poggendorfsche Kompensationsverfahren benutzt. Dafür ist eine von OSTWALD angegebene Ausführungsform sehr verbreitet. Die Stromquelle E (Fig. 41, folgende Seite), ein Leclanché-Element oder ein kleiner Bleisammler, ist kurz geschlossen durch einen Widerstandskasten W, in welchem sich hintereinander geschaltet 9 Widerstände zu je 100 Ohm und 10 Widerstände zu je 10 Ohm, also im ganzen 1000 Ohm, befinden. Die Enden der einzelnen Widerstände sind an Metallstiften und diese in dem Hartgummideckel des Kastens befestigt; von ihnen kann durch Steckkontakte für den Nebenstromkreis die zur Kompensation der zu messenden EMK erforderliche Teil-

[1]) W. NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 4, 129 (1889).

spannung in Sprüngen von mindestens $^1/_{100}$ der an den Klemmen des Kastens herrschenden Klemmenspannung abgezweigt werden. Ist die Stromquelle ein Bleisammler, so kann man an Stelle des Widerstandskastens auch einen gut kalibrierten Gefällsdraht von genügend großem Widerstand (z. B. 1 m langen Platiniridiumdraht von 0,1 mm Dicke) mit Schleifkontakt benutzen.

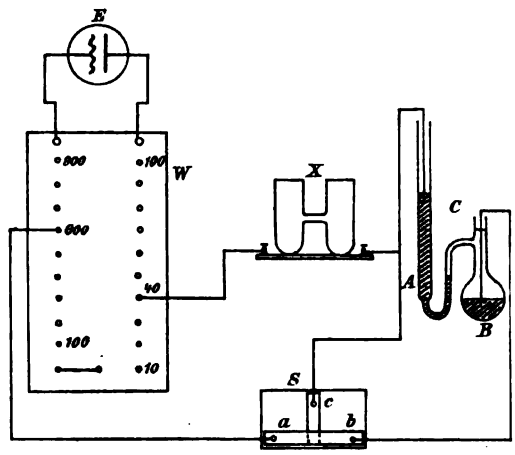


Fig. 41.

Als Nullinstrument zur Erkennung der erreichten Kompensation dient ein Kapillarelektrometer *C*. Außerdem ist im Nebenstromkreise der Schlüssel *S* angebracht; der federnde Metallstreif *a b* schließt gewöhnlich die Verbindung *b c* und damit das Kapillarelektrometer in sich während Nichtgebrauchs. Im Augenblick der Messung wird *a b* bei *a* niedergedrückt, damit die Verbindung *b c* geöffnet und das Kapillarelektrometer in den nun zugleich geschlossenen Nebenstromkreis eingeschaltet.

Das Kapillarelektrometer, welches in der Figur 41 in verhältnismäßig zu großem Maßstabe gezeichnet ist, enthält in *A* und *B* reinstes, am besten frisch destilliertes Quecksilber und dazwischen verdünnte, mit Mercurosulfat gesättigte Schwefelsäure (1 vol H_2SO_4, 6 vol H_2O). Die Zuleitung zu beiden Quecksilbermassen geschieht durch dünne Platindrähte. Die Wirksamkeit des Instruments beruht darauf (vgl. S. 100), daß Zufuhr positiver Ladungen die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert, solche von negativen Ladungen sie erhöht. Da nun seine Oberflächenspannung das Quecksilber in der Kapillare tiefer stehen läßt als in *A*, so bedeutet Zufuhr positiver Ladungen in *A* ein Ansteigen, diejenige negativer Ladungen ein Sinken des Quecksilbers in der Kapillare. Kompensation ist ungefähr erreicht, wenn eine weitere Änderung des Abzweigwiderstandes Umkehr in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers hervorruft. Mit Hilfe einer mit feiner Teilung versehenen Lupe oder eines kleinen Mikroskopes bestimmt man genau die der angenäherten Unter- und Überkompensation entsprechenden Ausschläge; da man sie innerhalb der Grenzen 0,01 bis 0,02 Volt proportional der Entfernung der angelegten Spannung von der zur genauen Kompensation erforderlichen setzen darf, findet man durch Interpolation die letztere.

Mit dieser Anordnung kann man bei sorgfältiger Ausführung der Messungen die gesuchte EMK bis auf 0,001 Volt bestimmen, was für die allermeisten der im folgenden zu behandelnden Messungsergebnisse genügend genau ist.

2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung von Nernst.

Am längsten bekannt und in ihrem Wesen studiert sind solche galvanischen Elemente, in welchen Metalle die wesentlichen Reagentien bei den in ihnen während der Stromlieferung sich vollziehenden chemischen Vorgängen sind. Nehmen wir als Typus eines solchen das oben schon erwähnte Daniellsche Element, in welchem Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat taucht, und beide Lösungen durch eine poröse Tonzelle tunlichst vor gegenseitiger Mischung geschützt sind.

Die Beobachtung lehrt, daß, wenn durch die Betätigung dieses Elements 96540 Coulombs den Stromkreis durchfließen, 1 Grammäquivalent Zink sich löst und 1 Grammäquivalent Kupfer aus der Lösung sich auf dem Kupfer niederschlägt. Dabei fließt der positive Strom im äußeren Schließungskreis vom Kupfer zum Zink und die EMK dieses Elementes beträgt etwa 1,1 Volt.

Wenn hier Zinkmetall während der Stromlieferung von selbst in seine Ionen übergeht, so wird das Streben dazu stets in ihm vorhanden sein, wenn es mit einer Lösung in Berührung tritt, in welcher Zinkionen bestehen können. Taucht ein Zinkstab etwa in eine wässerige Lösung von Zinksulfat, und sendet er, diesem Streben folgend, Zinkionen in die Lösung hinein, so muß er dies mit einer bestimmten Kraft, einem Drucke tun, dessen Größe von der chemischen Eigenart des Zinks abhängig ist. NERNST nennt ihn die elektolytische Lösungstension oder den elektrolytischen Lösungsdruck des Zinkes.

Führt dieser nun zur Aussendung von Zinkionen, so erhält dadurch die Lösung positive Ladungen, und das Zink muß sich, da stets gleich viel positive und negative Elektrizität entstehen muß, negativ laden (Fig. 42). Dadurch aber werden die erst entstandenen Zinkionen mit ihren positiven Ladungen am Zink festgehalten und halten auch ihrerseits dessen negative Ladungen fest, ähnlich wie die auf den Belegungen einer Franklinschen Tafel aufgesammelten entgegengesetzten Ladungen sich gegenseitig gebunden halten. In dem vorgedachten Falle werden nun unter dem elektrolytischen Lösungsdruck des Zinks so lange Zinkionen in Lösung gehen, bis die Anziehung der auf dem Zink sich dabei immer vermehrenden negativen Ladungen dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Da die auf 1 Grammäquivalent der Ionen haftenden Ladungen sehr große sind, wird dieser Gleichgewichtszustand schon eintreten, wenn die Menge des in Lösung gegangenen Zinks nur sehr klein ist. Durch die beschriebene Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht" am Zink erlangt dieses eine Spannungsdifferenz, ein bestimmtes elektrisches Potential, gegen die berührende Lösung.

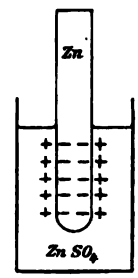


Fig. 42.

Die in die Lösung eindringenden Metallionen vermehren nun den osmotischen Druck der hier schon vorhandenen Zinkionen. Da dieser aber, wie wir sahen (S. 47), dahin strebt, die Konzentration der Lösung, in welcher er herrscht, zu vermindern, so widersetzt er sich der Konzentrationsvermehrung, welche der elektrolytische Lösungsdruck anstrebt. Solange dieser ihm überlegen ist, wird sich am allgemeinen Gepräge der beschriebenen Erscheinung nichts ändern, nur wird im Grunde genommen nicht der elektrolytische Lösungsdruck für sich, sondern nur seine Differenz gegen den osmotischen Druck die Kraft sein, welche die Ionen aus dem Metall in die Lösung zu treiben sucht.

Es ist nun aber auch der umgekehrte Fall wie beim Zink möglich, welcher sich z. B. beim Kupfer in Kupfersulfat verwirklicht, nämlich daß der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung eines seiner Salze. In diesem Falle kann, wenn das Metall in die Lösung taucht, der osmotische Druck der Ionen sein Streben, ihre Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung heraustreibt und aus ihnen auf dem eintauchenden Metall neue Metallteilchen niederschlägt. Jene werden dann dem Metall ihre positiven Ladungen erteilen (Fig. 43), während die ihnen in der Lösung gegenüber gewesenen Anionen die Lösung um das Metall herum negativ laden. Dadurch kommt hier nun ganz wie im ersten Fall eine elektrische Doppelschicht und damit ein Spannungsunterschied zwischen dem hier positiv geladenen Metall und der negativ sich ladenden Lösung zustande.

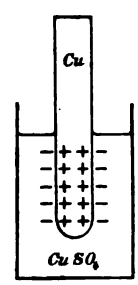


Fig. 43.

Gleichgewicht tritt wieder ein, wenn die Anziehung der negativen auf die positiven Ladungen gerade dem Druck, mit dem die letzteren dem Metall erteilt werden, die Wage hält. Dieser Druck ist die Differenz des osmotischen Druckes über den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles.

Bezeichnet P den elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles, und p den osmotischen Druck der Ionen dieses Metalles in der umgebenden Lösung, so wird also: wenn $P > p$ ist, das Metall negativ, die Lösung positiv elektrisch, wenn $P < p$ ist, das Metall positiv, die Lösung negativ elektrisch. Ist endlich $P = p$, so besteht keine Spannungsdifferenz zwischen Metall und Lösung, das Metall hat das Potential Null.

Um die Richtung des elektrischen Gegensatzes zwischen Metall und Lösung zu bezeichnen, gibt man dem Betrage des Spannungsunterschiedes beider, dem „Potential des Metalles", das Vorzeichen der Ladung der Lösung. Von den Metallen nehmen erfahrungsgemäß ein positives Potential an die leicht oxydierbaren, unedlen Metalle wie *Al*, *Mg*, *Mn*, *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Fe*, ein negatives dagegen, die schwer oxydierbaren, edlen Metalle wie *Cu*, *Hg*, *Ag*, wenn sie in Säuren oder die Lösungen ihrer einfachen Salze tauchen.

Der Umstand, daß Quecksilber von seinen Ionen positiv geladen wird, selbst wenn diese in so geringer Konzentration wie in lufthaltiger, mit Quecksilber in Berührung tretender Schwefelsäure vorhanden sind, bedingt das oben beschriebene Verhalten des Kapillarelektrometers. Die gegenseitige Abstoßung der + Ladungen dehnt die Quecksilberoberfläche, auf welcher sie sich befinden, wirkt also der auf größte Verminderung der Oberfläche hinstrebenden Kapillarität entgegen. Zufuhr positiver Ladungen von außen vermindert daher noch mehr die Kapillarität, während negative Ladungen, solange sie nur die positiven beseitigen, deren Wirkung aufheben und die Kapillarität wieder mehr hervortreten lassen.

Solange nur ein Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, würde seine elektrolytische Lösungstension bzw. der Ionendruck sich nur in sehr kleinem Umfange durch Ionenübertritt betätigen, da, wie wir sahen, die von dieser hervorgerufenen Übergänge sehr bald zum Stillstand kommen müssen. Sobald man aber zwei Metallstücke, welche verschiedene Potentiale in ihren Lösungen erlangen, so miteinander vereinigt, daß die Lösungen sich berühren und die Metalle selbst durch eine metallische Leitung miteinander verbunden sind, sobald man also ein galvanisches Element durch einen Stromkreis schließt, so wird im Stromkreise negative Ladung von höherem Druck nach der Seite von geringerem Druck abfließen und die vorher von ihr festgehaltenen positiven Ladungen freigeben, so daß sie ebenfalls nach Stellen niederer Spannung abfließen. Ebenso wie vorher aber zwischen Metall und Lösung unter Ionenübertritt eine Spannungsdifferenz sich ausbildete, wird es auch immer wieder geschehen, wenn die dabei erzeugten Ladungen abfließen; so kommt unter den genannten Bedingungen in dem von einem galvanischen Element gespeisten Stromkreis dauernder Strom zustande. Da hierzu, wie man sieht, zwei metallische Stellen von verschiedenem Potentiale erforderlich sind, und der Unterschied dieser Potentiale eben die Elektrizitätsbewegung im Stromkreise veranlaßt, so ist die EMK des galvanischen Elementes offenbar gleich der Differenz zwischen den Potentialen der beiden zur galvanischen Kette vereinigten Metallstücke. Indem diese Potentiale sich dauernd ausgleichen, und ihre Potentialdifferenz herabzusinken sucht, werden sie durch die erneuten Ionenübertritte, also durch chemische Änderungen, auf Kosten chemischer Energie, immer wieder hergestellt.

Betrachten wir nun noch einmal das Daniellsche Element, so ist hier das Potential des Zinks $= + \varepsilon_{Zn}$, das des Kupfers $= - \varepsilon_{Cu}$, ihre Differenz, die EMK des Elementes, also $= + \varepsilon_{Zn} - (-\varepsilon_{Cu}) = \varepsilon_{Zn} + \varepsilon_{Cu}$. Am Zink ist der freiwillig erfolgende chemische Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn'' + 2\ominus \quad ,$$

die Quelle des hier auftretenden Potentials; am Kupferpol ist es der ebenfalls freiwillig erfolgende Vorgang

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + 2\oplus \quad .$$

Beide unterstützen einander, so daß hier die Summe der absoluten Werte ihrer Potentiale die EMK des Daniellschen Elementes gibt. Die gesamte in diesem vorgehende chemische Änderung ist also die folgende

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cu \quad ;$$

man kann auch, unter Berücksichtigung, daß die von $Cu^{\cdot\cdot}$ verlassenen SO_4'' im Elektrolyten des Elements den entstehenden $Zn^{\cdot\cdot}$ zur Verfügung sind, Anfangs- und Endzustand bei dem Vorgange durch die Gleichung:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

wiedergeben. Der Unterschied im chemischen Verbindungsbestreben resp. Ionisierungsbestreben von Zink und Kupfer ist also im Grunde die Quelle der EMK des Daniellschen Elementes.

Stellen wir ein anderes Element vom gleichem Typus her, indem wir gegen Zn in Zinksulfat Cd in Kadmiumsulfat schalten. Das Kadmium lädt sich hierbei negativ, nur schwächer als Zink, die EMK dieses Elements ist $= + \varepsilon_{Zn} - (+\varepsilon_{Cd}) = \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Cd}$. Am Zinkpol ist wieder der freiwillig verlaufende Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

die Quelle des Potentials am Zinkpol. Am Kadmium aber scheiden sich von selbst keine Ionen ab, vielmehr strebt es in die Lösung hinein und sucht sich negativ zu laden. Da aber hier das Potential niedriger ist als am Zink, strömt negative Ladung von letzterem ab durch den äußeren Stromkreis zum Kadmium und überwindet dessen Neigung in Lösung zu gehen, indem sie zwangsweise den Vorgang $Cd^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cd$ herbeiführt. Hierdurch bleibt nur die Differenz der absoluten Werte der Potentiale von Zink und Kadmium für andere Arbeit in diesem Stromkreise zur Verfügung, da auch von den gegeneinanderströmenden positiven Ladungen nur ihre Spannungsdifferenz am Kadmiumpol mit den Kadmiumionen auftreten kann. Der chemische Vorgang, welcher die elektromotorische Betätigung des gedachten Zinkkadmiumelementes hervorruft, ist wiederum

$$Zn + Cd^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cd$$

oder, wenn die als die Quelle der $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ anzusehenden Salzmolekeln mit in Betracht gezogen werden,

$$Zn + CdSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cd \quad ;$$

der Unterschied im Ionisierungs- resp. Verbindungsstreben von Zink und Kadmium ist also wiederum das Treibende.

Die EMK eines galvanischen Elementes ergibt sich also aus der Differenz der Einzelpotentiale zweier Metalle oder, allgemeiner gesprochen, zweier Stoffe von verschiedenem, unter Bildung von Ionen sich betätigenden chemischen Verbindungsstreben.

Quantitativ hängt nun der Betrag des Einzelpotentials von dem Betrage des elektrolytischen Lösungsdruckes und des diesem entgegenwirkenden osmotischen Druckes der in der Lösung bereits vorhandenen Ionen ab. Nehmen wir diesen wiederum für ein Metall zunächst als kleiner an als jenen, so geht während der Stromlieferung Metall vom hohen Niveau des elektrolytischen Lösungsdruckes auf das niedere des osmotischen Druckes herab, und diesem Druckunterschied entspricht der höchste Betrag an elektrischer Arbeit, welcher bei unveränderten äußeren Bedingungen, zumal bei konstanter Temperatur, und unter Ausschluß aller Energieverluste durch den Lösungsvorgang eines Metallatoms zu gewinnen ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so ist es möglich, unter Aufwendung des

gewonnenen Arbeitsbetrages, also der gewonnenen Strommenge und Spannung die vorher in den Ionenzustand übergegangenen Metallteile wieder quantitativ auf das Niveau des Metallzustandes emporzuheben. Einen so verlaufenden Vorgang nennt man vollkommen umkehrbar.

Ein Analogon zu dem gedachten Vorgange ist ein solcher, bei welchem eine Gasmolekel mechanische Arbeit leistet, indem sie vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgeht. Schließen wir auch hier alle Energieverluste aus und halten die Temperatur konstant (arbeiten wir also isotherm, wie man sagt), so ist die dann vom Gase vollbrachte Arbeit die höchste, welche dasselbe bei einem Energieübergange zwischen den Drucken p_1 und p_2 leisten kann. Genau diese Arbeit muß wieder aufgewendet werden, soll bei gleichbleibender Temperatur, isotherm, das Gas vom Drucke p_2 auf den Druck p_1 wieder zusammengedrückt werden.

Der maximale Arbeitsbetrag A, welcher bei dem gedachten vollkommen umkehrbar verlaufenden Gasvorgange zu gewinnen ist, läßt sich folgendermaßen berechnen:

Wenn das Gas vom Druck p_1 aus auf den Druck p_2 herabgeht, vermehrt es sein Volumen von v_1 auf v_2. Denken wir uns diese Volumenvermehrung in einer sehr großen Anzahl sehr kleiner Intervalle jedesmal um den Betrag dv fortschreitend, so wird im ersten dieser Intervalle anfangs der Druck p_1 herrschen, und wir können dv so klein nehmen, daß nach erreichter Ausdehnung um dv immer noch annähernd p_1 herrscht. Dann ist die vom Gase durch diese Ausdehnung geleistete Arbeit $a = p_1 \cdot dv$. In den folgenden Abschnitten wird aber dies immer weniger genau gelten, indem ja der Druck des Gases mit seiner Ausdehnung immer kleiner wird und stetig von p_1 auf p_2 abnimmt. Bezeichnen wir diese veränderlichen Drucke mit p, so wird die während des ganzen Prozesses zu gewinnende Arbeit A die Summe der sehr vielen kleinen Beträge $p\,dv$ sein, in denen p von p_1 auf p_2 abnimmt. Wollen wir also vom Volumen v_1 auf v_2 gelangen, so leistet hierbei das Gas die Gesamtarbeit

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad .$$

Um das Integral aufzulösen, berücksichtigen wir, daß nach den Gasgesetzen $pv = RT$ ist, wo T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante ist, welche einen bestimmten Wert erhält, wenn v das Volumen von 1 Mol eines Gases ist. Wir wollen annehmen, daß es in der Tat, 1 Mol eines Gases war, welches von p_1 auf p_2 herabging.

Setzt man nun in dem für A entwickelten Integral

$$p = \frac{RT}{v} \quad ,$$

so ergibt sich

$$A = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad .$$

Da nun aber bei gleicher Temperatur für Gase $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ist, so folgt:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Dies ist der maximale Arbeitsbetrag, welchen man gewinnen kann, wenn ein Mol eines Gases vom Drucke p_1 isotherm und umkehrbar auf den Druck p_2 herabgeht. Wollen wir nun den analogen Fall betrachten, daß wir elektrische Arbeit gewinnen dadurch, daß ein Metallatom vom elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles P auf den osmotischen Druck der Ionen p herabgeht, so wird

$A = \varepsilon \cdot b$ wo ε die bei diesem Vorgange zu gewinnende Spannung, b die beim Übergang eines Metallatoms in ein Ion auftretende Ladungsmenge bedeutet. Wir erhalten also

$$\varepsilon \cdot b = RT \ln \frac{P}{p}.$$

Wollen wir ε in Volt messen, so ist b, wenn das Metall n-wertig ist, $= nF$, wobei F wieder das elektrochemische Äquivalent 96540 Coulombs bedeutet. R haben wir oben (S. 49), wenn der Vorgang sich auf eine Grammmolekel eines Gases erstreckt, und wir den Arbeitsbetrag in cal messen, $= 1{,}99$ (genauer $= 1{,}98507$) gefunden. Da ein Grammion eines Metalles das völlige Analogon einer Gasmolekel ist, so haben wir hier diesen Wert für R nur in elektrisches Maß umzurechnen. Früher (S. 11) ergab sich 1 Volt $\times$ 1 Coulomb $= 0{,}239$ cal (genauer 0,23872 cal), d. h. 1,985 cal $= 8{,}316$ Volt $\times$ Coulomb. Setzen wir diese Werte oben ein und gehen durch Division mit 0,4343 von den natürlichen Logarithmen zu den dekadischen über, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{8{,}316 \cdot T}{0{,}4343 \cdot n \cdot 96540} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

$$= \frac{0{,}00019833 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt oder abgerundet: } = \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p}.$$

Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, z. B. die gewöhnliche Temperatur von 18^0 C $= 273{,}09 + 18^0$ abs. an, so wird für diese[1])

$$\varepsilon = \frac{0{,}057732}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt, abgerundet } = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Hierdurch ist bei 18^0 das Potential eines n-wertigen Metalles vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegeben gegenüber einer Lösung, in welcher der osmotische Druck seiner Ionen den Betrag p besitzt.

Das Vorzeichen dieses Ausdruckes ist, da der Voraussetzung nach $P > p$ ist, positiv. Ist in einem anderen Falle, wo das Metall den elektrolytischen Lösungsdruck P_1 hat und der osmotische Druck in der Lösung den Betrag p_1 besitzt, $p_1 > P_1$, so wird nach derselben Beweisführung

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}058}{n} \cdot \log \frac{p_1}{P_1}$$

oder

$$\varepsilon_1 = -\frac{0{,}058}{n} \cdot \log \frac{P_1}{p_1}.$$

Diese Vorzeichen sind identisch mit der in dieser Hinsicht oben eingeführten Bezeichnungsweise.

Die hier entwickelte Formel für ein Elektrodenpotential ist von NERNST gefunden; sie ist für die weiteren Betrachtungen grundlegend.

Die Differenz zweier so bestimmten Potentiale ergibt die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette.

Die im einzelnen aus ihr sich ergebenden Folgerungen sollen nun näher betrachtet werden.

3. Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Da das Potential eines Metalles außer von seiner chemischen Natur auch von der Konzentration der Ionen dieses Metalles in der Lösung abhängt, so wird zwischen zwei Stücken eines und desselben Metalles, welche in verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze tauchen, eine Potentialdifferenz auftreten. Galvanische

[1]) W. NERNST, Zeitschr. Elektroch. 10, 629 (1904).

Ketten, deren elektromotorische Kraft auf diese Art zustande kommt, heißen Konzentrationsketten.

Nehmen wir ein n-wertiges Metall vom elektrolytischen Lösungsdruck P, und seien p_1 und p_2 die osmotischen Drucke, welche von den Ionen dieses Metalles in zwei verschieden konzentrierten Lösungen seiner Salze ausgeübt werden, so hat dieses Metall gegenüber diesen beiden Lösungen bei 18° die Potentiale:

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p_2}$$

und eine aus zwei Stücken dieses Metalles und den gedachten beiden Lösungen hergestellte Kombination hat die EMK

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0{,}058}{n} \left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p_2} \right) = - \frac{0{,}058}{n} \log \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Hierbei bedeutet das Minuszeichen, daß, wenn $p_1 > p_2$ ist, p_1 also der in bezug auf die Ionen des Elektrodenmetalles konzentrierteren Lösung angehört, der negative Strom es ist, welcher in der Zelle von der Seite höheren nach der Seite niederen osmotischen Ionendruckes fließt.

Eine Konzentrationskette kann man etwa folgendermaßen praktisch herstellen: Ein senkrecht stehendes zylindrisches Glasrohr ist an seinem unteren Ende durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein Metallstab hindurchgeführt ist; dieser wird mit der konzentrierten Lösung eines seiner Salze übergossen, und diese dann vorsichtig mit einer gleichartigen und verdünnten Lösung überschichtet, in welche die zweite Elektrode aus dem in der Lösung vorhandenen Metalle eintaucht. Die in einer solchen Kombination vor sich gehenden Prozesse suchen, die zwischen der oberen und der unteren Lösung bestehenden Konzentrationsunterschiede auszugleichen; aus der konzentrierteren Lösung scheiden sich daher, dem osmotischen Druck folgend, Metallionen auf der Elektrode aus, ihr positive Ladungen erteilend, während aus der in die verdünntere Lösung tauchenden Elektrode Metallteile positiv geladen als Ionen übertreten, auf der Elektrode negative Ladungen zurücklassend. So ist also die letztere der negative Pol, von der aus negative Ladungen in den äußeren Stromkreis abfließen, welche, wie wir sahen, im Element dieser Elektrode zufließen.

In der oben beschriebenen Kombination ist außer an den Stellen, wo die Elektroden die Lösungen berühren, noch die Berührungsfläche der beiden Lösungen eine Stelle, an welcher elektromotorische Kräfte auftreten können. Deren Zustandekommen hat namentlich W. Nernst[1]) theoretisch und experimentell behandelt.

Wird eine konzentrierte Lösung eines Stoffes mit einer verdünnteren überschichtet, so treibt der osmotische Druck die gelösten Teile, der Schwere entgegen, aus jener allmählich in diese hinüber, es erfolgt Diffusion so lange bis die vorhandenen Konzentrationsunterschiede sich ausgeglichen haben. Ist der gelöste Stoff ein Elektrolyt, so befinden sich in der Lösung seine Ionen und suchen jedes für sich, gleich wie unabhängige Molekeln, dem auf sie wirkenden osmotischen Drucke zu folgen. Sie werden dies um so leichter können, je beweglicher sie sind, je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. Da diese nun im allgemeinen für Kation und Anion eine verschiedene ist, wird das schneller wandernde Ion dem anderen vorauseilen, bzw. es werden in jedem Augenblicke zunächst mehr Ionen der einen als der anderen Art die Grenzfläche passieren. Seien die schneller wandernden Ionen etwa die Kationen, so wird auf diese Weise die verdünntere Lösung sich positiv laden, während die im Nachtrab verbleibenden Anionen der konzentrierteren eine negative Ladung erteilen. Diese Ladungen werden aber durch elektrostatische Anziehung die ersteren gebunden halten und

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 2, 617 (1888); 4, 129 (1889).

einem dauernden Voraneilen der einen Ionenart entgegenwirken, während die andere Ionenart zu beschleunigtem Wandern veranlaßt wird. So werden sehr bald beide Ionenarten in äquivalenter Menge die Grenzfläche passieren, aber nur indem hier dauernd auch zwischen beiden Seiten eine „elektrische Doppelschicht" sich ausbildet. Wenn man beiden auf deren Seiten sich ausbildenden Ladungen Gelegenheit gibt, sich durch einen Schließungskreis auszugleichen, so wird, da der Grund für das Zustandekommen dieses Spannungsunterschiedes fortbesteht, eine solche Flüssigkeitskette Strom liefern.

Den Betrag der elektromotorischen Kraft einer solchen finden wir durch folgende Überlegung:

Sei in dem fraglichen Elektrolyten n die Überführungszahl des einwertigen Anions, also $(1 - n)$ die des ebenfalls einwertig gedachten Kations, so wird in der Flüssigkeitskette Arbeit dadurch gewonnen, daß durch die größere Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions der in der Richtung des höheren osmotischen Druckes nach dem niederen zu erzielende Arbeitsbetrag größer ist als der, welcher zum Transport des anderen Ions in der entgegengesetzten Richtung während des Stromflusses aufzuwenden ist. Ist das Kation das schneller wandernde Ion, so werden, wenn 96540 Coulombs durch die Kette fließen, $(1 - n)$ Kationen vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgehen; dadurch wird die maximale Arbeit $(1 - n) RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ gewonnen. Gleichzeitig müssen sich n Anionen in entgegengesetztem Sinne bewegen, ist also die Arbeit $n RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ zu leisten. Verfügbar bleibt also der Betrag:

$$\varepsilon \times 96540 = (1 - n) RT \ln \frac{p_1}{p_2} - n RT \ln \frac{p_1}{p_2} .$$

Früher wurde entwickelt, daß $\frac{1 - n}{n} = \frac{l_K}{l_A}$, also $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ ist; setzt man dies ein, gibt R den oben berechneten Wert und geht auf dekadische Logarithmen über, so erhält man für die EMK einer Flüssigkeitskette mit einwertigen Ionen:

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}0002\ T \log \frac{p_1}{p_2} .$$

Ist, wie vorausgesetzt, $l_K > l_A$, so ist ε positiv, d. h. in der Kette fließt der positive Strom von der Lösung mit dem höheren osmotischen Drucke p_1 nach der Lösung mit dem niederen osmotischen Druck p_2; ist aber $l_A > l_K$, so geht dieser in der entgegengesetzten Richtung. Je größer $l_K - l_A$ ist, um so höhere Beträge erlangt die EMK einer Flüssigkeitskette.

Eine solche von verhältnismäßig hohen Betrage kann man gewinnen, wenn man in ein H-Rohr, welches an seinem unteren Enden Platindrähte eingeschmolzen enthält, auf beide Seiten Quecksilber bringt, und dieses mit 0,1-*n*-*KCl*-Lösung übergießt. Schichtet man auf diese nun auf einer Seite 0,01-*n*-*KCl*, auf der anderen Seite 0,1-*n*-*HCl*, und dann über beide 0,01-*n*-*HCl*, so daß man also im ganzen hat:

$$\underset{+}{Hg} \mid 0{,}1\ KCl \mid \underset{\leftarrow}{0{,}01\ KCl} \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}1\ KCl \mid \underset{-}{Hg} ,$$

I II III IV

so sind die Elektroden einander ganz gleich; an der Grenzfläche I kann nur eine kaum merkliche EMK zustande kommen, da für *KCl* sehr nahe $n = 0{,}5$, d. h. $l_K = l_A$ also $l_K - l_A = 0$ ist, und an den Grenzflächen II und IV haben wir die gleichen, aber an beiden Stellen entgegengesetzt gerichtete Potentialunterschiede (vgl. die folgende Formel), die hier auftretenden Werte der EMK heben sich also auf, und es bleibt nur die Grenzfläche III, an welcher eine in Hinblick auf die hohe Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ verhältnismäßig beträchtliche Potential-

differenz auftreten wird. Beobachtet wurde hierfür 0,0357 Volt, und zwar lag, wie zu erwarten, der + Pol auf der Seite der verdünnteren Lösung. Für andere Elektrolyte als starke Säuren, werden die Spannungsbeträge von Flüssigkeitsketten sehr viel unter dem angegebenen Werte liegen.

Im allgemeinen entstehen, wenn zwei Lösungen verschiedener Salze einander berühren, durch die Verschiedenheiten der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Flüssigkeitsketten, welche wir bei obigem Beispiel für die Berührung von HCl und KCl schon erwähnten. Die Berechnung der EMK derartiger Ketten gestaltet sich nur dann relativ einfach, wenn in den sich berührenden Lösungen die Gesamtkonzentration der Ionen gleich, also $p_1 = p_2$ ist. Für die EMK solcher Flüssigkeitskette gilt[1]):

$$\varepsilon = 0{,}0002\ T \log \frac{l'_K + l'_A}{l''_K + l''_A} ,$$

wo l'_K und l'_A die Beweglichkeiten der Ionen des einen Elektrolyten l''_K und l''_A diejenigen der Ionen des anderen Elektrolyten sind, wenn diese alle einwertig sind. Wenn sie alle gleich- und m-wertig sind, ist die rechte Seite der Formel durch m zu dividieren.

Kehren wir nun zu den Konzentrationsketten zurück, so ist zu deren EMK jedenfalls der Betrag der zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen herrschenden Flüssigkeitskette zu addieren. So ergibt sich, wenn wieder nur an einwertige Ionen gedacht wird, für 18°

$$\varepsilon = -0{,}058 \left[\log \frac{p_1}{p_2} - \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2}\right] = -0{,}058 \frac{2\, l_A}{l_K + l_A} \log \frac{p_1}{p_2} .$$

Je nachdem $l_A > l_K$, also $2 \times l_A > l_K + l_A$ ist, oder das Gegenteil eintritt, vermehrt oder vermindert die Flüssigkeitskette die Spannnng der Konzentrationskette, mit der sie im ersten Falle gleiche, im zweiten aber entgegengesetzte Stromrichtung besitzt.

Für den Fall, daß es sich um mehrwertige bzw. verschiedenwertige Ionen handelt, wird die Berechnung der Flüssigkeitsketten schwieriger; man ist daher bestrebt tunlichst, ihre EMK durch die Versuchsanordnung auf verschwindende Werte herabzudrücken. Ein Weg hierzu ist von NERNST[2]) angegeben, und besteht darin, daß, wenn es sich z. B. um Konzentrationsketten eines Metallions handelt, man die beiden miteinander in Berührung zu bringenden Lösungen statt mit reinem Wasser mit der Lösung eines Alkalisalzes in überschüssiger Konzentration herstellt, welches mit dem vorliegenden Metallsalz das Anion gemeinsam hat. Dann besitzen die beiden aneinander grenzenden Lösungen insgesamt einen nur geringen Konzentrationsunterschied, und es beteiligen sich die Ionen des Metallsalzes nur in geringfügigem Maße an der Stromleitung durch die Grenzfläche ihrer beiden Lösungen. Da gerade durch die Übernahme des Stromtransports von seiten des Metallsalzes die Flüssigkeitskette zustande kommt, wird durch diesen Kunstgriff ihr Betrag auf ein unmerklich kleines Maß erniedrigt.

Kann die letztere bei solcher Anordnung vernachlässigt werden, so kann man zu der einfacheren Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten zurückgreifen. Berücksichtigt man, daß der osmotische Druck der Konzentration des Körpers, von dem er ausgeht, proportional ist, und nennt man die zum Druck p_1 gehörige Ionenkonzentration c_1, die zu p_2 gehörige c_2, so ergibt sich für Konzentrationsketten, deren Elektroden in Lösungen von den Konzentrationen c_1 und c_2 des zugehörigen Ions tauchen

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{n} \log \frac{c_1}{c_2} ,$$

[1]) M. PLANK, Wied. Ann. 40, 561 (1890).

[2]) Vgl. S. BUGARSKY, Zeitschrift anorg. Ch. 14, 150 (1897); R. ABEGG und E. BOSE, Zeitschr. f. phys. Ch. 30, 545 (1899); O. SACKUR, Zeitschr. Elektroch. 7, 781 (1901).

wo n wiederum die Wertigkeit dieses Ions bedeutet. Als Konzentration eines Ions sei die in 1 Liter vorhandene Zahl von Grammionen bezeichnet.

Die Formel kann man zur Vorausberechnung der EMK von Konzentrationsketten nach bekannten Konzentrationswerten, oder bei ermitteltem Wert der EMK zur Feststellung des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ verwerten.

Die Kette $Ag \mid {}^1/_{10}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid {}^1/_{100}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid Ag$ läßt für ε den Betrag von 0,054 Volt bei 18° voraussagen, da, soweit man aus der Leitfähigkeit schließen kann, in ${}^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung 8,7 mal soviel Silberionen als in ${}^1/_{100}$-Silbernitratlösung vorhanden sind. Wird je ein Silberdraht in die beiden, in zwei nebeneinander stehenden Gläschen befindlichen Lösungen eingetaucht, welche zugleich einige Prozente $NaNO_3$ enthalten, und werden die Gläschen durch einen Heber, in welchen die gleiche $NaNO_3$-Lösung sich befindet, miteinander in Verbindung gesetzt, so beobachtet man 0,055 Volt.

Taucht eine Silberelektrode in eine 0,05-normale Silbernitratlösung und setzt man dieser so viel Cyankali zu, daß sie davon ${}^1/_1$-normal wäre, und schaltet diese Elektrode gegen eine andere in ${}^1/_1$-normale Silbernitratlösung tauchende Silberelektrode zu einer Kette, so ist deren EMK = 1,327 Volt[1]). In der hier untersuchten cyankalischen Lösung befindet sich das Silber infolge der Anwesenheit des großen Überschusses an Cyankali im wesentlichen in Gestalt des Salzes K_2AgCy_3. Ein komplexes Anion wie das dieses Salzes denkt man sich, wie oben dargetan (S. 57), im Gleichgewicht mit einer gewissen kleinen Konzentration der zugehörigen Metallionen, also hier $AgCy_3''$ neben wenig Silberionen. Deren Betrag ergibt sich aus der EMK obiger Kette zu $8 \cdot 10^{-24}$ Grammionen Silber in 1 Liter[2]). Ähnlich wie hier sind stets Metallelektroden, welche in die Lösung eines ihrer Komplexsalze tauchen, erheblich positiver d. h. unedler als gegen die Lösungen einfacher Salze des Metalles.

---

[1]) G. Bodländer und W. Eberlein, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 224 (1904).

[2]) Vergleicht man hiermit, daß, wie es auf mehrfachen Wegen wahrscheinlich geworden ist, ein Grammatom eines Elementes der Masse von 10^{24} einzelnen Atomen entspricht, so folgt, daß in 1 Liter obenerwähnter Silbercyankaliumlösung nur noch 8 einzelne Silberionen vorhanden wären. Würde man dieses Liter in 10 Teile zu je 100 ccm teilen, so enthielten zwei derselben kein Silberion. Da nun aber das Potential der gedachten Lösung mit jeder beliebigen Menge derselben erhalten werden kann, ist, streng genommen, damit die Annahme unvereinbar, daß die Silberionen für das Potential bestimmend, dieses also hier durch den Vorgang $Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$ bedingt wäre. Auch durch die Vorstellung, daß in jedem Augenblick aus den komplexen Ionen immer kleine Mengen von Silberionen erzeugt würden, und diese sehr schnell wieder zu jenen zusammenträten, so daß also zwar im ganzen immer nur die oben berechnete kleine $Ag^{\cdot}$-Konzentration herrscht, aber doch in raschem Wechsel an den verschiedensten Stellen der Lösung Silberionen vorübergehend auftauchen, beseitigt man die Schwierigkeiten nicht, da, wie F. Haber [Zeitschr. Elektroch. 10, 433 und 773 (1904)] berechnet hat, die Geschwindigkeit, mit welcher diese abwechselnden Zersetzungen und Neubildungen zu erfolgen hätten, außerordentlich viel größer sein müßte, als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit. Es ist vielmehr nach Haber sehr wahrscheinlich, daß der Vorgaug $Ag + 3\,Cy' \rightarrow AgCy_3'' + \ominus$ das Potential des Silbers in cyankalischer Lösung bestimmt. Freilich hat dieses auch dann den gleichen Betrag, als ob es von jener winzigen Silberionenkonzentration bestimmt würde. In dem Gleichgewicht $AgCy_3'' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 3\,Cy'$ ist $c_{Ag^{\cdot}} = k' \frac{c_{AgCy_3''}}{(c_{Cy'})^3}$. Setzt man dies in den Ausdruck $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag}}{k'' c_{Ag}}$ ein, in welchem k'' ein die Beziehung des osmotischen Druckes zur Konzentration darstellender Faktor ist, und setzt man $k' \cdot k'' = k$, so wird $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag} \cdot (c_{Cy'})^3}{k \cdot c_{AgCy_3''}}$. In ähnlicher Weise dürften sich ganz allgemein die Potentiale eines Metalles gegen seine Komplexsalzlösungen darstellen lassen. Im allgemeinen wird es für die Verwertung solcher Potentiale freilich genügen, wenn man sie zu der mit dem Betrag des Potentials zu vereinbarenden Ionenkonzentration des Metalles in Beziehung setzt; doch sollte man dabei nicht vergessen, daß sehr oft diese Ionenkonzentrationen viel zu klein sind, um unmittelbar das Potential bestimmen zu können.

Eine Konzentrationskette, von der wir später mehrfach Gebrauch machen werden, ist diejenige, in welcher sich Wasserstoff einmal über einer Säure, das andere Mal über einer Alkalilösung befindet. Die Wasserstoffionen reihen sich ja als Kationen den Metallionen an; benutzt man die Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in Platinschwarz, also in der Oberflächenschicht eines platinierten Platinbleches, zu lösen, so hat man den sonst nicht leitenden Wasserstoff in einer metallisch leitenden Lösung, mit deren Hilfe man eine Wasserstoffelektrode ganz ebenso wie eine Metallelektrode herstellen kann. Ihr Potential ist dann durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, in welche sie eintaucht, gegeben, außerdem aber auch durch die vom Druck des gasförmigen Wasserstoffs abhängige Konzentration des Wasserstoffs im Platin. Umspült aber reiner Wasserstoff von Atmosphärendruck den oberen Teil eines platinierten Platinbleches, dessen unterer Teil in irgend eine Lösung taucht, so ist das Potential dieser Elektrode nur noch von der in letzterer vorhandenen H'-Konzentration bedingt.

Haben wir nun solche Elektroden einmal in $^1/_1$-normaler starker Säure, das andere Mal in $^1/_1$-normaler Lösung einer starken Basis, so liegt eine Konzentrationskette in bezug auf H' vor. Daß deren Konzentration in der sauren Lösung nicht erheblich unter $^1/_1$-normal liegt, etwa $= 0{,}8$ ist, folgt aus dem hohen Dissoziationsgrade dieser Lösungen.

Auch in der wässerigen Lösung eines Alkalis haben wir eine, wenngleich äußerst geringfügige H'-Konzentration anzunehmen. Es ergab sich oben aus der Leitfähigkeit reinsten Wassers für 18^0 $c_{H'} \times c_{OH'} = 0{,}56 \times 10^{-14}$. In einer $^1/_1$-normalen Lösung eines starken Alkalis kann $c_{OH'} = 0{,}8$ gesetzt werden; dann ergibt sich $c_{H'} = 0{,}7 \cdot 10^{-14}$.[1]) Die EMK der Säurealkalikette berechnet sich hiernach, wenn man von der Flüssigkeitskette absieht, zu

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{0{,}8}{0{,}7 \cdot 10^{-14}} = 0{,}81 \text{ Volt.}$$

Der Säurepol ist der positive. Nach W. Ostwalds[2]) und M. le Blancs[3]) Messungen wurde gefunden, wenn man das Ergebnis unter Berücksichtigung des von W. Nernst[4]) für die auftretende Flüssigkeitskette berechneten Wertes korrigiert, 0,81 Volt. Kennen wir also das Potential einer Wasserstoffelektrode in starker normaler Säure, so ist es gegenüber Normalalkalilauge um 0,81 Volt positiver.

Diese Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist sehr bemerkenswert und sichert sehr unsere der Berechnung zugrunde gelegte Kenntnis der Dissoziationskonstante des Wassers, welche auch auf anderen Wegen noch bestätigt worden ist.

Schließlich sei auf folgende Nutzanwendung der Formel für die EMK von Konzentrationsketten hingewiesen: Hat man zwei Lösungen eines n-wertigen Metalles, in welchen sich die Konzentrationen seiner Ionen wie 10 : 1 verhalten, so ist stets gegenüber der letzteren das Potential des Metalles bei gewöhnlicher Temperatur (18^0) um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt positiver als gegen die erstere. Verhalten sich aber in den Lösungen nicht die Konzentrationen der Metallionen, sondern diejenigen einfacher Salze dieses Metalles wie 10 : 1, so ist das Konzentrationsverhältnis der Metallionen in solchen Lösungen, in Hinblick auf die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation, stets um mehr oder weniger kleiner als 10 : 1. Dann stellt die oben für ein eine Zehnerpotenz betragendes Verhältnis der Ionenkonzentration berechnete Potentialdifferenz einen Höchstwert dar.

[1]) Bei einer Konzentration von 10^{-14} Grammionen in 1 Liter dürfen in 1 cbmm noch 10^4 einzelne Ionen als vorhanden angenommen werden. In solcher Konzentration können die Ionen also noch unbedenklich als unmittelbar potentialbestimmend gelten; vgl. die Fußnote auf der vorigen Seite.

[2]) Zeitschr. phys. Ch. 11, 521 (1893).

[3]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 353 (1893).

[4]) Zeitschr. phys. Ch. 14, 155 (1894).

4. Daniellsche Ketten.

Die Strom erzeugende Arbeitsleistung in Konzentrations- und Flüssigkeitsketten ist nicht eigentlich eine chemische Arbeit, sondern vielmehr nur osmotische Arbeit, indem der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden die Quelle der entwickelten elektrischen Energie darstellt. Der Vorgang ist völlig analog dem, bei welchem Gas von höherer Konzentration, höherem Druck, auf niederen Druck übergeht. Dabei wird bekanntlich das sich ausdehnende Gas kälter, bzw. nimmt es, wenn man seine Temperatur konstant hält, Wärme aus der Umgebung auf und zieht diese zur Leistung mechanischer Arbeit heran. In ganz derselben Weise liefert eine Konzentrationskette Strom unter Abkühlung und ihre bei isothermem Verlaufe zu gewinnende maximale Leistung elektrischer Energie geschieht auf Kosten von Wärme aus der Umgebung.

In dem oben besprochenen Daniellschen Element aber ist, wie dargelegt wurde, ein chemischer Vorgang, die Ausfällung des Kupfers durch Zink, die Quelle der zu gewinnenden elektrischen Arbeit. Ihr Betrag ergibt sich hier aus der Differenz der Potentiale von zwei verschiedenen, in die Lösung je eines ihrer Salze tauchenden Metalle zu

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0{,}0002\ T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2} \ ,$$

wobei die Werte mit dem Index 1 auf das eine, diejenigen mit dem Index 2 auf das andere Metall sich beziehen. Wiederholt sei, daß die verschiedenen Vorzeichen der Potentiale durch die Bedingung $P \lesseqgtr p$ gegeben sind, also obige Formel nicht ändern. In ihr muß, damit der ganze Ausdruck positives Vorzeichen behält, das Potential des Metalles, auf welches sich P_1 und p_1 beziehen, das positivere sein; dasselbe bildet dann im Sinne der für die Vorzeichen der Potentiale oben erwähnten Bezeichnungsweise den negativen Pol der Kette.

Die Gültigkeit obiger Formel hat zur Voraussetzung, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft von Ketten nach dem Typus der Daniellschen, die man kurzweg auch Daniellsche Ketten nennt, lediglich in den Potentialsprüngen an den Berührungsstellen der Metalle mit der zugehörigen Lösung zu suchen ist. Außer diesen Grenzflächen verschiedener Stoffe können für die Erzeugung von Spannungsdifferenzen noch in Frage kommen diejenige, an welcher die beiden Metalle im Schließungskreise sich berühren, sowie diejenige, wo die beiden Metalllösungen zusammenstoßen. An ersterer Stelle suchte ja VOLTA den Sitz der EMK galvanischer Elemente. Es hat sich jedoch gezeigt, daß verschiedene Metalle, welche sich unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit berühren, wenn überhaupt, so höchstens ganz verschwindend kleine Potentialdifferenzen geben, welche hier jedenfalls vernachlässigt werden können. Auch die an der Grenzfläche der beiden Metallsalzlösungen auftretende Flüssigkeitskette kann gemäß der für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Salze oben gegebenen Formel (S. 106) oft auf verschwindend niedrigen Werten gehalten werden, weil ja ähnliche Salze gerade von Schwermetallen im allgemeinen gleiche Dissoziationsgrade, und die Metallionen nur wenig voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Die obige Formel kann somit als sehr angenäherter Ausdruck der elektromotorischen Kraft Daniellscher Ketten gelten.

Diese Formel besagt, daß außer von der durch die Größen P_1 und P_2 zum Ausdruck gelangenden chemischen Eigenart der in der Kette gegeneinander geschalteten Metalle, auch die für die Beträge der osmotischen Drucke p_1 und p_2 maßgebende Konzentration der Ionen dieser Metalle bestimmend ist für die Höhe der elektromotorischen Kraft. Gibt man für zwei gleichwertige Metalle, also für den Fall $n_1 = n_2$, obiger Formel die Gestalt

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{n} \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right) \ ,$$

so sieht man, daß die EMK eines Elementes vom Typus des Daniellschen bei gegebenen Metallen noch geändert werden kann, wenn sich das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in den beiden Metalllösungen ändert. Da die einfachen Salze der Schwermetalle im allgemeinen etwa gleichen Dissoziationsgrad haben, wird man durch gleichmäßige Verdünnung beider Lösungen, oder durch Anwendung gleichkonzentrierter Nitrat-, Acetat-, Chloridlösungen statt der meist gebrauchten Sulfatlösungen an der EMK solcher Elemente kaum etwas ändern. Dagegen kann man sie steigern dadurch, daß man der Metallsalzlösung am negativen Pol eine möglichst kleine, der am positiven Pol eine möglichst große Ionenkonzentration erteilt.

Das hat schon vor längerer Zeit MEIDINGER empirisch für das Daniell-Element festgestellt und benutzt, als er diesem eine praktisch brauchbarere Form, vor allem durch Verminderung des inneren Widerstandes und durch möglichste Konstanthaltung seiner EMK, zu geben suchte. Die nach ihm benannte Form des Daniell-Elementes, das Meidinger-Element, welches z. B. in der Schwachstromtechnik, der Telegraphie, lange Zeit große Verbreitung hatte, bedient sich eines unten verengten zylindrischen Glasgefäßes *A* (Fig. 44). In dessen unterem Teile liegt ein spiralig aufgewundenes, nach oben durch einen isolierten Draht abgeleitetes Kupferband *B* als positiver Pol, während parallel der Wand des weiteren Teils ein Zylinder aus amalgamiertem Zinkblech *C* als negativer Pol in das Gefäß eingestellt ist. Dieses wird mit 10prozentiger Magnesiumsulfatlösung gefüllt, die Konzentration der Zinkionen am Zink ist also auch nach längerer Zeit eine geringfügige. Die Kupferlösung wird an das Kupfer aus einer mit festem Kupfervitriol und gesättigter Kupfersulfatlösung beschickten umgekehrten Glaskugel *D* zugeführt, deren Mündung mittels eines Korkes ein schmales, bis auf das Kupfer reichendes Glasrohr trägt; aus diesem sinkt gesättigte Kupfersulfatlösung nach unten und schichtet sich unter die Magnesiumsulfatlösung. Ein so vorgerichtetes Element gibt bei 30 Ohm Widerstand eine Klemmenspannung von 1,0 Volt und behält diese verhältnismäßig lange bei.

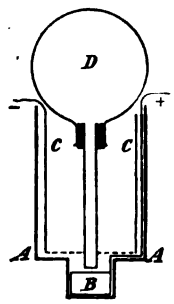


Fig. 44.

Eine weitere wichtige Anwendung findet die schon gegebene Formel für Danielische Ketten bei der Einrichtung der Normalelemente (vgl. S. 10). Um deren für lange Zeit bei bestimmter Temperatur unveränderliche EMK zu gewährleisten, dürfen die Konzentrationen der die Elektroden bespülenden Lösungen während der Benutzung des Elementes sich nicht ändern, sie müssen also im Zustande der Sättigung erhalten bleiben. Daher umgibt man die Elektroden nicht nur mit der gesättigten Lösung ihrer Salze sondern auch mit festem Salz. Da aber bei wechselnder Temperatur die Konzentration verschiedener gesättigter Salzlösungen meist verschieden starke Änderungen erfährt, ist dann auch eine erhebliche Änderung der EMK, ein hoher Temperaturkoeffizient des Elementes, zu erwarten. Das trifft z. B. beim Clark-Element in Hinblick auf die starke Zunahme der Löslichkeit des Zinksulfates im Verhältnis zu der des Merkurosulfates mit steigender Temperatur zu; das Potential von Kadmium gegen gesättigte Kadmiumlösung unterliegt aber solchen Änderungen nur in sehr geringem Maße, da die entsprechende relative Löslichkeit des Kadmiumsulfates von der Temperatur nur sehr wenig beeinflußt ist; daher hat das Kadmiumelement den verhältnismäßig sehr kleinen Temperaturkoeffizienten, welcher seine praktische Anwendung so bequem macht. Die Konzentration der Merkuroionen am positiven Pol der Normalelemente wird ebenfalls durch die Sulfatkonzentration der umgebenden Lösung bedingt. In einer Merkurosulfatlösung muß das Löslichkeitsprodukt

$$(c_{Hg'})^2 \times c_{SO_4''} = \text{konst.}$$

herrschen. Da nun Merkurosulfat sehr schwer löslich ist, vermindert das in der Lösung vorhandene Zink- oder Kadmiumsulfat durch seine SO_4'' sehr erheblich die Konzentration des $Hg^{\cdot}$ und ist dadurch mitbestimmend auch für das Potential der Quecksilberelektrode.

5. Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe.

Die Daniellschen Ketten zeigen, wie wir sahen, in ihrer EMK stets die Differenz der Potentiale zweier Metalle. Es ist nun eine theoretisch und praktisch sehr wichtige Aufgabe, für jedes einzelne Metall diejenigen Arbeitsbeträge festzustellen, welche bei seinem Übergange in seine Ionen, bzw. bei dem umgekehrten Vorgange gewonnen werden können.

Die Lösung dieser Aufgabe ermöglicht sich nur auf dem Wege, daß ein galvanisches Element sich herstellen läßt, dessen eine Elektrode das Potential Null besitzt, für welche also im Sinne der Nernstschen Formel $P = p$ ist. Liegt eine solche also z. B. mit $\varepsilon_2 = 0$ vor, so wird, da dann EMK $= \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist, etwa EMK $= \varepsilon_1$, d. h. die für ein solches Element beobachtete EMK wäre gleich dem Potential der Elektrode, welche in diesem Element derjenigen vom Potential Null entgegengeschaltet wäre. Würde auf diese Weise das Potential einer einzelnen Elektrode ermittelt sein, so brauchte man diese nur der Reihe nach mit anderen Elektroden zu galvanischen Elementen zu kombinieren und würde dann aus den Differenzen der EMK solcher Elemente und dem Potentiale der ersten Elektrode die Potentiale der anderen Elektroden finden.

Eine Elektrode vom Potential Null hat man geglaubt, in der sogenannten Strahl- oder Tropfelektrode gefunden zu haben. Läßt man nämlich z. B. in ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Gefäß, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet, aus einer feinen Öffnung Quecksilber fließen, so daß es alsbald in Tröpfchen zerreißt, und verbindet die unter der Schwefelsäure ruhende mit der von oben einfließenden Quecksilbermasse durch einen Schließungsdraht, so findet man, daß in diesem ein Strom fließt, und zwar vom ruhenden nach dem tropfenden Quecksilber. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: Eine mit Quecksilber in Berührung stehende Schwefelsäure enthält, z. B. durch den Einfluß des Luftsauerstoffes, kleine Mengen von Quecksilbersalz. Wegen des sehr niedrigen Betrages der elektrolytischen Lösungsspannung des Quecksilbers genügt der durch diese kleinen Salzmengen gegebene osmotische Druck der Merkuroionen, um, wie wir oben sahen, das Quecksilber positiv zu laden und seine Oberfläche der Kapillarspannung entgegen auszudehnen. Solange nun an einer kleinen Öffnung eine ruhende Quecksilberkuppe besteht, hat diese gegenüber einer bestimmten Lösung das gleiche Potential wie eine größere Masse des Metalles. Läßt man aber aus der feinen Öffnung das Quecksilber ausfließen, so dehnt sich unter dem Druck des nachfolgenden Quecksilbers zunächst, ehe ein Tropfen abreißt, das Quecksilber aus der Öffnung hervor. Das ist eine Wirkung, wie sie durch stärkere positive Ladung auch hervorgebracht würde. Um also Gleichgewicht an der Oberfläche herzustellen, müssen aus der Lösung Quecksilberionen auf den sich bildenden Tropfen übergehen. Die Lösung um diesen herum wird an Quecksilber verarmen, und eine stärker geladene Doppelschicht als auf ruhendem Quecksilber auf dem aus seiner Öffnung eben austretenden Quecksilber entstehen und mit diesem, wenn es als Tropfen schließlich abreißt, der am Boden des Gefäßes ruhenden Quecksilbermasse zugeführt werden. An deren Oberfläche wird dann, indem Quecksilber in Lösung geht, der normale Ladungszustand wieder hergestellt. Es bildet sich also zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber, wie W. Nernst[1]) ausführte und W. Palmaer[2]) experimentell

[1]) Zeitschr, Elektroch. 4, 29 (1897).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 25, 265 (1898) u. 28, 257 (1899).

erwiesen hat, eine Konzentrationskette heraus, welche an der ruhenden Metallmasse die größere Konzentration an Merkuroionen besitzt. Die Verarmung dieser Ionen kann an der tropfenden Elektrode so weit gehen, bis der osmotische Druck der Quecksilberionen dessen elektrolytischem Lösungsdruck gleich ist. Darüber hinaus kann sie nicht gehen, da sonst unter dem elektrolytischen Lösungsdruck Merkuroionen aus dem tropfenden Quecksilber in Lösung gehen würden, bis wieder osmotischer Druck und Lösungsdruck gleich geworden sind. Die Tropfelektrode wird also so lange ihr Potential gegen ruhendes Quecksilber steigern können, bis $P = p$ an ihr geworden ist, sie also gegen die Lösung das Potential Null hat.

Indem man nun annimmt, daß wenn in Lösungen, welche sehr arm an Quecksilberionen sind, also dessen schwerstlösliche Salze enthalten, der maximale Potentialunterschied zwischen schnell tropfendem und ruhendem Quecksilber erreicht ist, dann an jenem tatsächlich das Potential Null besteht, kann man die gefundene EMK einer aus ruhendem und tropfendem Quecksilber hergestellten Kette dem Potential des ruhenden Quecksilbers gegen die angewandte Lösung gleich setzen.

Auf diesem zuerst von W. Ostwald[1]) angegebenen Wege hat man, zumal aus den sehr sorgfältigen Messungen von F. Paschen[2]) unter anderem gefunden:

$$Hg|HgCl \text{ in } {}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl = -0{,}56 \text{ Volt.}$$

Stellt man nun aus Quecksilber und Quecksilberchlorür, welche sich unter ${}^1/_1$-n-KCl-Lösung befinden, und aus irgend einem anderen in seine Lösung tauchenden Metalle eine Daniellsche Kette her und bestimmt deren EMK, so ist damit, da jetzt das Potential des Quecksilbers hier bekannt ist, das Potential des zweiten Metalles ohne weiteres bestimmt. Eine Elektrode, welche nach Bereitung nach einer gegebenen Vorschrift stets ein genau bestimmtes Potential gegen die berührende Lösung zeigt, wird eine Normalelektrode oder Bezugselektrode genannt. Da das Quecksilber vor anderen Metallen den Vorzug hat, als Flüssigkeit stets eine gleichmäßige Oberfläche zu besitzen, und daher nicht wie feste Metalle leicht kleine auf Oberflächenänderungen beruhende Unsicherheiten im Potential zeigt, so werden Normalelektroden mit Vorliebe mittels Quecksilber hergestellt. Eine Quecksilberelektrode, welche mit Kalomel und ${}^1/_1$-n-KCl-Lösung in leitende Berührung gebracht ist, zeigt ein mit großer Sicherheit sich einstellendes, ganz konstantes Potential[3]) und wird unter der Bezeichnung Normalkalomel- oder Kalomelelektrode nach Ostwalds Vorgange sehr allgemein gebraucht; sie hat also gegen die das Maximum ihres Potentials zeigende Tropfelektrode den Wert $-0{,}56$ Volt.

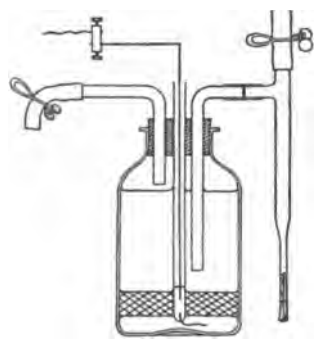


Fig. 45.

Man stellt sie für praktische Messungen zweckmäßig folgendermaßen her (Fig. 45): Auf den Boden eines weithalsigen Glasfläschchens bringt man eine ${}^1/_2$ bis 1 cm hohe Schicht aus sorgfältigst gereinigtem Quecksilber, darüber einige Gramm fein verteiltes Kalomel und füllt das Gläschen bis fast an den Hals mit ${}^1/_1$-n-KCl-Lösung, welche man zuvor mit Quecksilber und etwas Kalomel gründlich durchgeschüttelt hat. Der das Gefäß gut abschließende Stopfen trägt drei Bohrungen. Durch die eine derselben geht ein einen kleinen eingeschmolzenen Platindraht tragendes Glasrohr, in welchem zur Stromleitung ein Tropfen Quecksilber und ein Kupferdraht sich befinden; der Platindraht muß sich ganz unter

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 1, 583 (1887).
[2]) Wiedem. Ann. 41, 22 (1891).
[3]) S. Coggeshall, Zeitschr. phys. Ch. 17, 62 (1895); L. Sauer, ebenda 47, 146 (1904).

dem Quecksilber der Elektrode befinden. Durch die beiden anderen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre; eines derselben trägt einen mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch und mündet dicht unter dem Stopfen. Das andere steht mit einem ⊣-Rohr in Verbindung, dessen oberes Ende mit Gummi und Quetschhahn verschlossen ist, während das untere ausgezogene Ende einen leicht zu entfernenden Pfropf aus Filtrierpapier trägt. Bläst man jetzt von dem ersteren Rohr Luft in das Gefäß, so füllt sich das zweite Rohr mit der Chlorkaliumlösung; man schließt die Quetschhähne, und die Elektrode ist gebrauchsfertig und kann nun mit einer anderen Lösung in Verbindung gebracht werden. Ist die Messung mit dieser vollendet, so ersetzt man den Papierpfropfen im Ansatzrohr durch einen anderen, nachdem letzteres mit etwas aus dem Gefäß herausgeblasener Chlorkaliumlösung ausgespült ist, und eine neue Messung kann beginnen[1]).

Das Potential der Kalomelelektrode fand man unter Umständen ein wenig durch äußere Erschütterungen beeinflußt. Da dieser, später auf ungenügende Sättigung der Chlorkaliumlösung mit Kalomel zurückgeführte, Übelstand stets fortfällt, wenn man als Elektrolyt $^1/_{10}$-*n*-*KCl*-Lösung anwendet[2]), so hat man mit dieser Lösung die sogenannte Zehntelnormalkalomelelektrode hergestellt und auch vielfach benutzt. Infolge der geringeren Cl'-Konzentration wird im Löslichkeitsprodukt des Quecksilberchlorürs $c_{Hg'} \times c_{Cl'} =$ Konst. hier $c_{Hg'}$ größer als in $^1/_1$-*n*-*KCl*-Lösung; deshalb muß das Potential dieser Elektrode negativer sein als das der Normalkalomelelektrode. Gefunden ist zwischen beiden der Potentialunterschied 0,0514 Volt. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitskette

$$\underset{+\ \leftarrow}{n\text{-}KCl\,|\,0{,}1\text{-}n\text{-}KCl} = 0{,}0003 \text{ Volt}$$

ergibt sich bei 18° für das Potential der Zehntelnormalkalomelelektrode oder kurz der Zehntelnormalelektrode −0,6117 Volt[3]) gegen die Tropfelektrode.

Die Art der Verwertung der mit Hilfe dieser Normalelektroden gewonnenen Versuchsergebnisse erläutern folgende Beispiele: Wird die Kalomelelektrode mit ihrem Ansatzrohr in eine $^1/_1$-normale Kupfersulfatlösung getaucht, in welcher sich eine Kupferelektrode befindet, so ergibt sich zwischen dieser und dem Quecksilber in der Normalelektrode eine EMK von 0,025 Volt; hierbei ist das Kupfer der + Pol. Das Potential des Kupfers gegen seine $^1/_1$-normale Sulfatlösung findet man nun nach dem Schema

$$\underset{-0{,}585}{\overset{\longrightarrow}{Cu\,|\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}CuSO_4}} \;\underset{-0{,}025}{\overset{\longrightarrow}{|\,HgCl\,|\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl}}\; \underset{-0{,}56}{\overset{\longleftarrow}{|\,Hg}}$$

zu −0,585 Volt. In ähnlicher Weise findet man aus

$$\underset{+\ 0{,}512}{\overset{\longrightarrow}{Zn\,|\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}ZnSO_4}} \;\underset{-1{,}072 \text{ Volt}}{\overset{\longleftarrow}{|\,HgCl\,|\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl}}\; \underset{-0{,}56 \text{ Volt}}{\overset{\longleftarrow}{|\,Hg}}$$

das Potential des Zinks gegen seine $^1/_1$-normale Sulfatlösung zu + 0,512 Volt.

In neuester Zeit gewinnt die Vermutung, die Tropfelektrode könne vielleicht nicht das für sie angenommene Potential Null besitzen, an Wahrscheinlichkeit. Die Annahme, daß die Tropfelektrode beim Maximum ihres Potentialunterschiedes gegen ruhendes Quecksilber das Potential Null hat, beruht ja

[1]) Eine andere Form von Bezugselektroden s.: W. Ostwald und R. Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen; 2. Aufl. (Leipzig, bei W. Engelmann 1902), S. 377.

[2]) Th. Richards, Zeitschr. phys. Ch. 24, 39 (1897).

[3]) L. Sauer, a. a. O.

darauf, daß jetzt das Maximum der Verarmung an Hg für jene eingetreten ist. Diese Annahme ist aber nur dann streng richtig, wenn gar keine Diffusion dieser Verarmung entgegenwirkt, eine sicherlich nicht ohne weiteres erfüllte Bedingung.

Es hat nun BILLITZER [1]) auf folgender Grundlage eine Elektrode vom Potential Null herzustellen gesucht: Erlangt ein Metallteilchen, welches in einer Lösung schwebt, eine positive Ladung, so wird es sich unter einem Potentialgefälle, ganz wie ein positives Kolloïd, nach der Anode bewegen; ist es negativ, aber nach der Kathode. Durch Ladung von außen kann man es nun dahin bringen, daß es ruht, bzw. bei weiterer Ladung seine Bewegungsrichtung ändert. Im Fall, daß die Ruhe erreicht ist, hat das gedachte Metallteilchen das Potential Null gegen die Lösung. Es zeigt sich nun, daß Platin, welches in dieser Weise auf das Potential Null gebracht war, sich merkwürdigerweise gegen die $^1{}_{10}$-Normal-Kalomelelektrode um 0,125 Volt negativer erwies, während die Tropfelektrode gegen diese um 0,612 Volt positiver ist. Das so gefundene Nullpotential erscheint also um $-0{,}74$ Volt negativ gegenüber dem Potential der in $^1/_1$-n-KCl zum Maximum sich ladenden Tropfelektrode. Eine Entscheidung über die wirkliche Lage der Kalomelelektrode zum Potential Null kann bisher nicht getroffen werden.

Um die hierdurch geschaffene Unsicherheit zu vermeiden, hat NERNST [2]) den Ausweg vorgeschlagen, vorläufig überhaupt auf eine, von dem durch die Bedingung $P = p$ gekennzeichneten „absoluten" Null-Potential ausgehende Zählung zu verzichten, und willkürlich irgend einer immer wieder sicher reproduzierbaren Elektrode das Potential Null zuzuschreiben. Hierbei ist es in mancher Hinsicht zweckmäßig, als Nullwert das Potential anzunehmen, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck einer platinierten Platinelektrode erteilt, wenn diese in eine in bezug auf $H^{\cdot}$ normale Lösung taucht. So ist man zur „Normalwasserstoffelektrode" gelangt, deren Potential als das „relative" Null-Potential bezeichnet werden kann.

Eine Form, in welcher man eine Wasserstoffelektrode für genaue Messungen zu benutzen pflegt, wird durch die nebenstehende Figur 46 erläutert [3]): Der aus einem Kippschen Apparat mittels Zink und Schwefelsäure entwickelte und durch Wasser und Kaliumpermanganatlösung gewaschene Wasserstoff tritt zunächst durch eine Waschflasche, in welcher er durch 2-n-Schwefelsäure streicht, um deren Dampfspannung anzunehmen. 2-n-Schwefelsäure wird benutzt, weil in ihr die Konzentration des $H^{\cdot}$ als sehr nahe $= 1$ angenommen werden darf. Aus der Waschflasche gelangt der Wasserstoff an die etwa zur Hälfte in 2-n-Schwefelsäure tauchende platinierte Platin-Elektrode B, um durch den Luftabschluß H in die Atmosphäre zu entweichen. Ist die Elektrode einmal mit Wasserstoff gefüllt, so genügt es, der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenen Vorkehrung einen ganz langsamen, dauernden Wasserstoffstrom zuzuführen, um auf eine auf $\pm$ 0,0001 Volt sichere Konstanz ihres Potentials rechnen zu können. Die Ableitung zur Verbindung mit der gegen diese Normalelektrode zu messenden Elektrode kann ähnlich wie bei der Kalomelelektrode geschehen. Durch Änderung der Beschickung kann man beliebig viele verschiedene Wasserstoffelektroden herstellen. Deren Potential aber liegt von dem der Normalwasserstoffelektrode um Beträge entfernt, welche man genau voraussagen kann, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration der

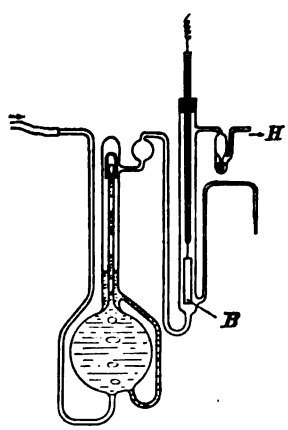


Fig. 46.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 638 (1902).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 253 (1900); vgl. auch ebenda 8, 642 (1902). Vgl. hierzu auch W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 35, 333 (1900).

[3]) N. T. M. WILSMORE, Zeitschr. phys. Ch. 35. 296 (1900); 36, 91 (1901).

Füllung bekannt ist. Sei diese $\frac{1}{x}$ in bezug auf $H^{\cdot}$, so ist bei 18^0

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}} ,$$

wenn $p_{H^{\cdot}}$ der osmotische Druck der $H^{\cdot}$ in dieser Lösung ist. Sei er $p^1{}_{H^{\cdot}}$ für die durch $H^{\cdot}$ $^1/_1$-normale Lösung, so folgt, da für diese

$$0{,}058 \log \frac{P_H}{p^1{}_{H^{\cdot}}} = 0$$

angenommen wurde, $\varepsilon = + 0{,}058 \log \frac{p^1{}_{H^{\cdot}}}{p_{H^{\cdot}}} = + 0{,}058 \log x$. Durch Anwendung von Alkali- statt Säurelösungen kann man, wie oben schon hervorgehoben, zu außerordentlich kleinen $H^{\cdot}$-Konzentrationen gelangen. Besteht z. B. die Füllung der Elektrode aus $^1/_1$-n-KOH, so ist ihr Potential nach der EMK der Säure-Alkalikette (S. 108) $= + 0{,}81$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Für praktische Messungen besitzt nun die Kalomelelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode einerseits den Vorzug der größeren Handlichkeit, andererseits bietet sie, wofern nicht gerade Potentiale an erheblich sauren oder alkalischen Lösungen zu messen sind, den Vorteil, daß die zwischen ihr und den angewandten Elektrolyten auftretenden kleinen EMK von Flüssigkeitsketten gewöhnlich vernachlässigt werden können. Man wird also auch dann, wenn man die Potentiale von Elektroden auf die Normalwasserstoffelektrode bezieht, oft die Messungen selbst mit Hilfe der Kalomelelektrode ausführen. Man bedarf dann also der Kenntnis des Potentialunterschieds der Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode. Dieser ist mit großer Sorgfalt von Wilsmore bestimmt und hinsichtlich der Flüssigkeitskette H_2SO_4/KCl korrigiert worden. Bezeichnet man mit ε_h die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potentialwerte, so ist für $Hg/HgCl$ in $^1/_1$-n-KCl $\varepsilon_h = - 0{,}283$ Volt gefunden. Da für diese Elektrode das auf die Tropfelektrode bezogene Potential $= - 0{,}560$ Volt war, so folgt, wenn man die unter Zugrundelegung dieses Wertes gefundenen Potentiale mit ε_c bezeichnet, daß stets

$$\varepsilon_h = \varepsilon_c + 0{,}277 \text{ Volt}$$

ist. Die auf die Tropfelektrode bezogenen Potentialwerte ε_c nennt man auch „absolute", zum Unterschied von den auf die Wasserstoffelektrode bezogenen „relativen" Potentialen ε_h. Die letzteren sind, wie man sieht, um 0,277 Volt positiver als die ersteren.

Die im folgenden angegebenen Werte der Einzelpotentiale sollen stets auf die Normalwasserstoffelektrode als theoretischen Nullwert, d. h. auf die Kalomelelektrode $\doteq -0{,}283$ Volt als praktischen Vergleichswert, bezogen werden.

Außer der oben erwähnten Zehntelnormalelektrode werden für praktische Messungen oft auch noch andere leicht reproduzierbare Quecksilberelektroden gebraucht, und zwar da, wo man der Handlichkeit wegen auf die Wasserstoffelektrode gerne verzichtet, nämlich solche mit Schwefelsäure oder Kalilauge als Füllungen.

Die Potentiale ε_h der meist gebrauchten und mit Ausnahme der Quecksilberoxydulelektrode auf 0,1 bis 0,2 Millivolt reproduzierbaren Bezugselektroden sind im folgenden zusammengestellt:

$Hg/HgCl$ in $^1/_1$-n-KCl $= [-0{,}283 - 0{,}0006\ (t^0 - 18^0)]$ Volt.
$Hg/HgCl$ in 0,1-n-KCl $= [-0{,}335 - 0{,}0008\ (t^0 - 18^0)]$ Volt.

$Hg|Hg_2SO_4$ in $^2/_1$-n-H_2SO_4 $= -0{,}676$ Volt[1]) bei 18°.
$Hg|Hg_2SO_4$ in $^1/_1$-n-H_2SO_4 $= -0{,}692$ Volt[1])[2]) bei 18°.
$Hg|Hg_2O$ in $^1/_1$-n-KOH $= -0{,}136 \pm 0{,}003$ Volt[3]) bei 18°.

Die Werte der Metallpotentiale werden stets gegen die Kalomelelektrode gemessen, und sind, zumal durch die eingehenden Untersuchungen von B. NEUMANN[4]), besonders für die Sulfatlösungen festgestellt worden. Im folgenden sind die zur Zeit nach WILSMORES Untersuchungen als die sichersten geltenden Werte zusammengestellt, und zwar sowohl als ε_h, auf die Wasserstoffelektrode $= 0$ bezogen, als auch als ε_c, auf die Kalomelelektrode $= -0{,}560$ Volt bezogen, wie es früher allgemein geschah. Da nun die in den einzelnen Fällen benutzten Elektrolyte auch bei gleicher Normalität doch nicht gleiche Ionenkonzentrationen besitzen, hat WILSMORE, wo es möglich war, die Potentiale auf die Ionenkonzentration 1 umgerechnet und die so erhaltenen Werte als „elektrolytische Potentiale" EP bezeichnet. In der folgenden Übersicht sind auch einige dieser Werte sowie die zu ihrer Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen in den bei den Messungen benutzten Lösungen angenommenen Ionenkonzentrationen angegeben. Gegen eine Lösung, welche in bezug auf ein n-wertiges Metallion c-fach normal ist, zeigt das Metall dann bei 18° das Potential

$$\varepsilon_h = \mathrm{EP} - \frac{0{,}058}{n} \log c \,.$$

Gemessene Elektrode	Ionenkonz.	ε_h	ε_c	EP ε_h
$Mg\|1{,}0$-n-$MgSO_4$	0,13	+ 1,508	+ 1,231	+ 1,491
$Mn\|1{,}0$-n-$MnCl_2$		+ 1,097	+ 0,82	
$Zn\|1{,}0$-n-$ZnSO_4$	0,114	+ 0,801	+ 0,518	+ 0,770 ± 0,003
$Fe\|1{,}0$-n-$FeSO_4$ [5])	0,12	+ 0,66	+ 0,38	
$Co\|1{,}0$-n-$CoSO_4$ [5])	0,11	+ 0,45	+ 0,17	
$Ni\|1{,}0$-n-$NiSO_4$ [5])	0,11	+ 0,60	+ 0,32	
$Cd\|1{,}0$-n-$CdSO_4$	0,108	+ 0,439	+ 0,162	+ 0,421 + 0,005
$Tl\|0{,}1$-n-Tl_2SO_4	0,065	+ 0,392	+ 0,115	+ 0,322 ± 0,002
$Pb\|1{,}0$-n-$Pb(NO_3)_2$	0,15	+ 0,162	− 0,115	+ 0,148
$H_2\|2{,}0$-n-H_2SO_4	1,0	+ 0,0	− 0,277	+ 0,0
$As\|AsCl_3$ [6])	?	− 0,29	− 0,57	
$Bi\|Bi_2(SO_4)_3$ [6])	?	− 0,35	− 0,63	
$Sb\|SbCl_3$ [6])	?	− 0,47	− 0,75	
$Cu\|1{,}0$-n-$CuSO_4$	0,11	− 0,308	− 0,585	− 0,329
$Ag\|1{,}0$-n-$AgNO_3$	0,58	− 0,771	− 1,048	− 0,771

[1]) WILSMORE a. a. O.
[2]) Nach SAUER a. a. O. $= [-0{,}685 - 0{,}0011\ (t^0 - 18^0)]$ Volt.
[3]) Eigene Messungen des Verf.
[4]) Zeitschr. phys. Ch. 14, 229 (1894).
[5]) Die früher nach den Untersuchungen von NEUMANN für die Potentiale von Eisen, Nickel und Kobalt angenommenen Werte:

$Fe\|n$-$FeSO_4\|$	ε_h + 0,370	ε_c + 0,093 Volt
$Co\|n$-$CoSO_4\|$	+ 0,258	− 0,019 Volt
$Ni\|n$-$NiSO_4\|$	+ 0,255	− 0,022 Volt

sind nach neuesten Untersuchungen von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER [Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 34, 201 (1904)] jedenfalls erheblich zu negativ; noch mehr gilt dies von dem kürzlich von H. EULER [Zeitschr. anorg. Ch. 40, 93 (1904)] für Ni bestimmten Werte. Die nach MUTHMANN und FRAUNBERGER ermittelten den Gleichgewichtspotentialen von Eisen, Kobalt und Nickel wahrscheinlich sehr viel näher liegenden Werte sind in obige Tabelle aufgenommen.
[6]) Die Potentiale dieser Metalle sind gemessen gegen Lösungen, welche aus einem Grammäquivalent der angegebenen Salze durch Übergießen mit 1 Liter Wasser erhalten wurden. Da diese Salze hierbei durch Hydrolyse in schwer lösliche basische Salze bzw. in Oxyd übergehen, so ist die Metallionenkonzentration in der Lösung nur klein und außerdem unbestimmt.

Die in dieser Übersicht nach der Lage ihrer gegen ihre einfachen Salze sich ergebenden Potentiale zusammengestellte Aufeinanderfolge der Metalle stellt deren Spannungsreihe dar. Ohne weiteres zeigt diese, daß, wenn man ein in dieser Reihe stehendes Metall mit einem ihm folgenden zu einem die betreffenden Lösungen enthaltenden galvanischen Element kombiniert, in diesem der positive Strom von dem in der Spannungsreihe oben zu dem darin unten stehenden fließt, bei letzterem also als positivem Pole der Kette aus dieser in den Schließungskreis hinein austritt, und daß die EMK dieses Elementes gleich der Differenz der in der Übersicht verzeichneten Potentiale ist.

Die hier angegebene relative Stellung der Metalle ist dieselbe, ob die Salzlösungen, in welche sie eintauchen, etwa Sulfate, Nitrate, Chloride, Acetate oder andere einfache Salze in äquivalenter Konzentration enthalten, da in ihnen der Dissoziationsgrad, also der osmotische Druck der Metallionen, sich für die Salze des gleichen Metalles meist verhältnismäßig wenig, und dann im gleichen Sinne, verändert. Die Anwendung dieser verschiedenen Salze ändert also die Potentialwerte für dasselbe Metall nur wenig[1]).

Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn man zu den Lösungen von Komplexsalzen der Metalle übergeht. In diesen ist ja, wie wir schon mehrfach erörterten, nur ein sehr kleiner Bruchteil der gelösten Metallmenge als in Gestalt freier Ionen vorhanden anzunehmen, und die Metalle zeigen gegen Lösungen ihrer Komplexsalze im allgemeinen erheblich positivere Potentiale als gegen ihre einfachen Salze.

In den Komplexsalzen aber rührt die Konzentration der Metallionen nur daher, daß die komplexen Ionen in gewissem Grade in ihre Bestandteile dissoziiert sind. Der Grad dieses Zerfalls ist aber je nach der Natur des komplexen Ions ein sehr wechselnder. Sind komplexe Ionen positiver Metalle reichlicher in ihre Bestandteile zerfallen, als die analogen Ionen negativer Metalle, so daß also in den Formeln

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}0002\ T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \frac{0{,}0002\ T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

$P_1 > P_2$, aber auch $p_1 > p_2$ ist, so kann ε_2 näher an ε_1 zu liegen kommen als für den Fall $p_1 = p_2$, ja es kann sogar positiver werden als jenes. Die folgende Übersicht[2]) von Werten von ε_k kann dies erläutern für die Lösungen einiger komplexen Alkalimetallcyanidsalze.

	Elektrolyt $^1/_1$-n-MSO_4	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^2/_{10}$ „ KCy in 1 ltr	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^4/_{10}$ „ KCy in 1 ltr	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^{10}/_{10}$ „ KCy in 1 ltr
Zn	+ 0,801 Volt	+ 1,033 Volt	+ 1,182 Volt	+ 1,231 Volt
Cd	+ 0,439 „	+ 0,705 „	+ 0,871 „	+ 0,904 „
Cu	− 0,308 „	+ 0,610 „	+ 0,964 „	+ 1,169 „

Man sieht, das in Sulfatlösungen gegen Zink um 1,1 Volt negativere Kupfer rückt in der Lösung des Kaliumdoppelcyanidsalzes dem Zink immer näher, schließlich bis auf etwa 0,06 Volt und vertauscht dabei seine Stellung gegenüber dem Kadmium. Es bedeutet dies, daß in Kaliumcuprocyanidlösungen das Anion $CuCy_2'$ nur sehr wenig nach $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$, in den Zink- oder Kadmiumlösungen die Anionen $ZnCy_4''$ bzw. $CdCy_4''$ aber erheblich reichlicher nach $RCy_4'' \rightleftarrows R^{\cdot\cdot} + 4\,Cy'$ zerfallen sind[3]). In Parallele zu dem erörterten elektro-

[1]) Vgl. B. NEUMANN a. a. O.
[2]) Nach Bestimmungen von F. SPITZER und B. DIETHELM.
[3]) Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 107.

motorischen Verhalten der drei Metalle steht die Tatsache, daß bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium aus Kaliumcuprocyanid Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfür fällt, während er aus den Lösungen der Doppelcyanide von Zink und Kadmium deren Sulfide quantitativ abscheidet. Hier also sind scheinbar die Metallionen in solcher Konzentration vorhanden, daß sie durch Schwefelwasserstoff nachweisbar sind, in der Kupferkaliumcyamürlösung aber sind sie durch dies Reagenz nicht mehr nachweisbar. Dabei ist Schwefelkupfer viel schwerer löslich als Schwefelzink oder Schwefelkadmium, da es von diesen sofort aus neutraler Kupfersulfatlösung abgeschieden wird; es ist daher Schwefelwasserstoff bekanntlich auf Kupfer ein viel empfindlicheres Reagenz als auf Zink oder Kadmium. Dies alles zeigt, wie viel kleiner in Cyanidkomplexlösung die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ ist als die der $Zn^{\cdot\cdot}$ oder $Cd^{\cdot\cdot}$ in den oben besprochenen Lösungen. Bei Cyankaliüberschuß steigt das Kupferpotential schneller an als das Zink- oder Kadmiumpotential, vermutlich weil dann das Kupfercyanid an Cyan und Kalium immer reichere Komplexsalze bildet, deren Anionen immer weniger $Cu^{\cdot}$ geben.

Aus obiger Übersicht folgt weiter die interessante Tatsache, daß man durch Kombination von $Zn|ZnSO_4$ mit $Cu|$konz. KCN zu einem Daniellschen Element gelangt, in welchem Kupfer die Lösungselektrode, also der negative Pol ist, während im äußeren Schließungsdraht der positive Strom vom Zink zum Kupfer geht.

6. Die Spannungsreihe und die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen.

Die Spannungsreihe der Metalle kann auch so aufgefaßt werden, daß gegenüber ihren Lösungen von äquivalenter Ionenkonzentration jedes in ihr voraufgehende Metall eine größere Neigung als jedes folgende Metall besitzt, Ionen in seine Lösung zu entsenden. Infolgedessen kann jedes voraufgehende Metall jedes folgende zwingen, seinen Ionenzustand aufzugeben, kann es also aus seiner Lösung fällen, indem es selbst in Lösung geht. So überzieht sich Eisen, welches in eine Kupfersulfatlösuug taucht, mit rotem Kupfer, oder bedeckt sich Zink in einer Bleilösung mit Bleikriställchen; aus Quecksilber, welches sich unter verdünnter Silberlösung befindet, wachsen schöne Nadeln einer festen Lösung von Quecksilber und Silber hervor[1]).

Eine besondere Rolle in der Spannungsreihe spielt der Wasserstoff; aus Lösungen starker Säuren muß er von den in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen abgeschieden werden. Das nötigt aber nicht dazu, daß er auch in regelmäßigem Strome entwickelt werden muß. Vielmehr kann es vorkommen, wie z. B. an ganz glattem, reinstem Zink, daß das Metall ohne Einwirkung auf verdünnte Säuren zu sein scheint. Es darf dann angenommen werden, daß das Zink von einer gleichmäßigen, dünnen Hülle ausgeschiedenen Wasserstoffes umkleidet sei. Diesem fehlt der Anstoß, einzelne Blasen zu bilden, und so, gegen den Atmosphärendruck arbeitend, zu entweichen. Die Anwendung rauhen Zinks genügt schon, den Wasserstoff zum Entweichen zu bringen, da sie eine gleichmäßige Gashülle ausschließt. Enthält aber z. B. das Zink irgend eine negativere Verunreinigung, etwa Blei, so bildet diese, wenn das Zink in eine Säure taucht, mit den benachbarten Zinkteilchen kleine, in sich kurz geschlossene, galvanische Elemente, in denen das Zink die Lösungselektrode bildet, während der elektronegativere Bestandteil des Elektrolyten, hier also der Wasserstoff, am positiven Pol dieses kleinen Elements, also im gedachten Falle am Blei entladen wird. Hier kann er keine das Metallstück umhüllende Schicht bilden, sondern muß, von dem dauernd vorhandenen elektrischen Gegensatz zwischen Zink und Blei getrieben, auch dauernd entweichen. In dieser Weise befördern ganz allgemein

[1]) Über besondere Erscheinungen bei sehr verdünnten Metallösungen vgl. F. Mylius und O. Fromm, Ber. d. D. chem. Ges. 27, 630 (1894).

elektronegativere Verunreinigungen die Wasserstoffentwicklung an positiven Metallen, und oft nimmt man die Hilfe jener absichtlich in Anspruch, wenn man z. B. durch Zusatz von Platinchlorid zur Schwefelsäure die so träge Wasserstoffentwicklung an reinem Zink durch das auf ihm sich niederschlagende Platin zu einer lebhaften macht.

Da reine Säuren keine wahrnehmbaren Mengen von Metallionen enthalten, werden eigentlich alle Metalle, auch die edlen, Wasserstoffionen abscheiden können. Der Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch Metalle wird nach der Theorie dann sein Ende finden, wenn die dabei in der Lösung entstandene Metallionenkonzentration das Potential des Metalles auf einen Wert gebracht hat, welcher nicht mehr über dem des Wasserstoffes gegen die vorliegende Lösung sich befindet. Um dies gegenüber normaler $H^{\cdot}$-Konzentration zu erreichen, müßten die Ionen der positiveren Metalle meist in ungeheuer großer, nicht zu verwirklichender Konzentration vorliegen, das Zink, wie die Rechnung lehrt, z. B. zu 10^{20} Grammionen in 1 Liter.

Positive Metalle entwickeln also unter allen Umständen Wasserstoff. Die negativeren Metalle werden aber im allgemeinen schon durch Spuren ihrer einfachen Salze an der Wasserstoffentwicklung gehindert, vollziehen sie also nicht in wahrnehmbarer Menge. Eine Ausnahme machen nur solche Fälle, in denen durch Komplexbildung die Metallionenkonzentration in der Lösung sehr darniedergehalten wird. So entwickelt Kupfer aus starker Salzsäure, in der die Cuproionen zum Teil zur Bildung relativ leicht spaltbarer Komplexe verbraucht werden, nicht unerheblich Wasserstoff, doch so, daß der Vorgang bald zum Stillstand kommt, während ein mit Platindraht umwickeltes Stück Kupferdraht aus Cyankalilösung lange Zeit in regelmäßigem Strome Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Da reines Wasser auch Wasserstoffionen enthält, wird es, zumal von positiveren Metallen, zersetzt. Deren Ionen treten hier aber gegenüber den von den abgeschiedenen $H^{\cdot}$ zurückgelassenen OH', und es entstehen Metallhydroxyde, welche um so eher und um so dichter auf dem sich lösenden Metall zur Ausscheidung gelangen, je schwerer löslich sie sind. Diese können unter Umständen, wenn sie das Metall gleichmäßig überziehen, dieses vor weiterer Wirkung von Wasser oder Wasserdampf schützen, wie es z. B. Aluminiumoxyd auf Aluminium tut. Negative Verunreinigungen befördern auch diese Oxydation der Metalle; so beschleunigen schadhaft gewordene Überzüge von Zinn oder von Nickel das Rosten des Eisens, während eine Berührung desselben mit Zink ein wirksames Schutzmittel gegen Rost ist.

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe sollte Wasserstoff die edleren Metalle aus ihren Lösungen abscheiden. Es gilt dies aber nicht für den gasförmigen Wasserstoff, sondern nur für den Wasserstoff in derjenigen Form, in welcher er auch elektromotorisch wirksam ist, d. h. in der, in welcher er z. B. im Platinschwamm oder im Palladiumblech vorhanden ist[1]). In der Tat fällt ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech Kupfer aus Kupfersulfatlösung, während gewöhnliches Wasserstoffgas dies nicht vermag. Erst das Platin und seine Verwandten werden langsam vom gasförmigen Wasserstoff aus ihren Lösungen abgeschieden.

Oben erkannten wir, daß die chemischen Vorgänge, welche bei der Abscheidung eines Metalles durch ein anderes sich abspielen, wenn man sie in galvanischen Elementen verlaufen läßt, die Quelle der elektromotorischen Kraft der Zellen vom Typus der Daniellschen sind. Bringt man aber die hier aufeinander wirkenden Stoffe in ein einziges Gefäß zusammen, so bemerkt man das Auftreten von Wärme; stellt man das Reaktionsgefäß in ein Kalorimeter, so kann man die Wärmetönung des Vorganges bestimmen. Lange hat man ge-

[1]) Vgl. auch Abschnitt 9 dieses Kapitels.

glaubt, daß einerseits die von einem Vorgange ohne Stromlieferung entwickelte Wärmemenge und andererseits die elektrische Energie, welche er zu liefern vermag, einander äquivalent seien, entsprechend der oben (S. 11) entwickelten Beziehung 1 Volt $\times$ 1 Coulomb = 0,239 cal.

Würde diese Äquivalenz wirklich bestehen, so wäre zwischen der auf 1 Grammatom bezogenen Wärmetönung Q des Vorganges:

$$M_1 + M_2X = M_2 + M_1X + Q \text{ cal} \quad ,$$

wo M_1 und M_2 zwei n-wertige Metalle, X ein n-wertiger negativer Rest ist, und der von ihm gelieferten elektrischen Energie εnF die Beziehung: $0{,}239 \cdot \varepsilon nF = Q$ vorhanden. Setzt man für F seinen Wert 96540 Coulomb ein, so wird

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} \text{ Volt.}$$

Man würde nach dieser, von THOMSON herrührenden und nach ihm benannten Formel aus der Wärmetönung eines Vorganges die elektromotorische Kraft einer Kette vorausberechnen können, in welcher dieser Vorgang sich abspielt.

Die sehr häufig gefundene Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Rechnung und dem Versuch führte W. GIBBS und unabhängig von ihm auch H. v. HELMHOLTZ zu einer näheren Untersuchung dieser Beziehungen. Die Grundzüge dieser Überlegungen können vielleicht folgendermaßen dargestellt werden:

Wenn ein System Arbeit leistet, indem seine Energie in andersartige Energieformen quantitativ übergeht, können bezüglich der gelieferten Energieart zwei Fälle eintreten: entweder kann die Wiederzufuhr der erzeugten Energie zu dem verwandelten System das ursprüngliche System zurückbilden, die Energiewandlung ist also eine umkehrbare, oder eine solche Rückverwandlung ist unmöglich, die Energieverwandlung also nicht umkehrbar. Die in umkehrbarer Weise Arbeit leistende Energie ist allein die von uns frei verwandelbare und zu nützlicher Arbeit verfügbare; sie ist von v. HELMHOLTZ als freie Energie bezeichnet worden. Solche Energieformen sind z. B. mechanische und elektrische Energie, deren gegenseitige Umwandelbarkeit in der Beziehung der Dynamomaschine zum Elektromotor zum Ausdruck kommt, oder chemische und elektrische Energie, deren Beziehung durch die Umkehrbarkeit der gewöhnlichen galvanischen Elemente erläutert wird; der in diesen die Spannung erzeugende Lösungsdruck der Metalle kann als Maß von deren freier (chemischer) Energie angesehen werden. Eine nicht umkehrbar verlaufende Energieänderung ist dagegen die Wärmeerzeugung durch ein arbeitendes System: die durch Reibung entstehende Wärme kann nicht ohne sonstige Veränderungen der Maschine oder der Außenwelt zur quantitativen Rückgewinnung der dabei verbrauchten mechanischen Energie benutzt werden.

Wenn nun ein System freie Energie zu liefern vermag, so braucht es darum aber nicht ausschließlich freie Energie zu liefern; es kann zugleich auch Wärme erzeugen, und deren Entstehung ist dann mit der Lieferuug der freien Energie je nach der Art des arbeitenden Systems in bestimmter Weise verknüpft. Es wird sich in diesem Falle die Gesamtenergie des Systems um einen soviel größeren Betrag ändern, als an frei verwandelbarer, „freier" Energie von ihm geliefert wird. Andererseits aber kann ein System bei seiner unter Lieferung frei verwandelbarer Energieformen erfolgenden Betätigung auch Wärme der Umgebung zwingen, in verwandelbare Energieformen übergehen, dann wird die von dem System selbst abgegebene gesamte Energie kleiner sein als die mit seiner Hilfe erzeugte freie Energie.

Wenn nun ein System bald ausschließlich unter Wärmeentwicklung eine Veränderung erfährt, bald die gleiche Änderung aber unter Erzeugung einer frei verwandelbaren Energieform erleidet, so kann letztere nur dann der im ersten Fall entwickelten Wärme genau äquivalent sein, wenn mit der Erzeugung der frei

verwandelbaren Energieform durch das gedachte System keine Wärmeentwicklung bzw. keine Wärmeaufnahme aus der Umgebung naturnotwendig verbunden ist. Im umgekehrten Falle wird die bei ausschließlicher Wärmelieferung eintretende Gesamtenergieänderung Q, welche man als die Wärmetönung des Vorganges bezeichnet, verschieden sein von der Änderung A der freien Energie; für die Differenz dieser Größen gilt das v. Helmholtzsche Gesetz:

$$Q - A = -T\frac{dA}{dT} \quad .$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet.

Dieses Gesetz besagt, daß nur, wenn die Änderung der freien Energie eines Systems mit der Temperatur $\frac{dA}{dT} = 0$ wird, völlige Äquivalenz zwischen der von diesem System zu erzeugenden Wärme Q und der von ihm zu liefernden freien Energie A bestehen kann.

Sei dieses System ein zu chemischer Umwandlung veranlagtes, so kann dies entweder nur Wärme liefern oder aber im galvanischen Element elektrische Energie und dann zugleich irgendwelche Wärmeänderungen in der Umgebung hervorrufen. Dann besagt das oben angeführte Gesetz, wenn Q und A in Kalorien ausgedrückt werden, für diesen Fall

$$Q - 0{,}239 \cdot \varepsilon \cdot nF = -T \cdot \frac{0{,}239\, n \cdot F \cdot d\varepsilon}{dT}$$

oder:

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23073} + T\frac{d\varepsilon}{dT} \quad .$$

Die Formel lehrt, daß, wenn $\frac{d\varepsilon}{dT}$ positiv ist, ε größer ist, als der Wärmetönung des chemischen Prozesses entspricht, in diesem Falle also der letztere bei seinem isothermen Verlauf im galvanischen Element Wärme aus der Umgebung zu zwingen vermag, sich in elektrische Energie zu verwandeln, oder daß sonst das Element unter Abkühlung arbeitet. Ist dagegen, was tatsächlich der häufigere Fall ist, $\frac{d\varepsilon}{dT}$ negativ, dann ist ε kleiner als der Wärmetönung entspräche, und das Element gibt, während es Strom isotherm liefert, zugleich Wärme an die Umgebung ab, oder es arbeitet anderenfalls unter Erwärmung. Nur wenn $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0$ ist, kann die Thomsonsche Regel gültig sein; beim Daniellschen Element ist dies annähernd der Fall. In welchem Grade in diesem und anderen Fällen diese Betrachtungen durch die Tatsachen bestätigt werden, zeigt die Übersicht auf folgender Seite, in welcher die durch Versuche bestimmten Werte der EMK, und außerdem deren Änderung für 1° C sowie die Wärmetönung der im Element sich abspielenden Vorgänge, nach den genauen Messungen von H. Jahn[1]) und von St. Bugarsky[2]) zusammengestellt sind.

Es bleibt nun die Frage, in welcher Weise ein chemischer Vorgang anzuordnen und wodurch er allgemein gekennzeichnet ist, wenn er in einem galvanischen Elemente Strom liefern soll. Offenbar besteht der Unterschied zwischen der Art, wie die Ausfällung des Kupfers durch Zink im Daniellschen Elemente und andererseits beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupferlösung erfolgt, darin, daß im galvanischen Element die beiden chemisch aufeinander wirkenden

[1]) Wiedem. Ann. 28, 21 (1886); 50, 189 (1893).
[2]) Zeitschr. anorg. Ch. 14, 145 (1897).

	ε bei 0° in Volt	Q beobachtet in cal	$0{,}236 \cdot \varepsilon \cdot nF$ in cal	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	Wärmetönung im Element berechnet aus	
					$\frac{d\varepsilon}{dT}$	$Q - 0{,}236 \cdot \varepsilon \cdot nF$
$Cu \mid CuSO_4 + 100\,H_2O$, $ZnSO_4 + 100\,H_2O \mid Zn$	1,0962	50110	50526	$+ 0{,}34 \cdot 10^{-4}$	− 428	− 416
$Ag, AgCl \mid ZnCl_2 + 100\,H_2O \mid Zn$	1,015	52046	46907	$- 4{,}02 \cdot 10^{-4}$	+ 5028	+ 5139
$Ag, AgBr \mid ZnBr_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	0,828	39764	38276	$- 1{,}05 \cdot 10^{-4}$	+ 1326	+ 1488
$Hg, HgCl \mid 0{,}1\text{-}n\text{-}KCl \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}KNO_3 \mid 0{,}01\text{-}n\text{-}KOH \mid Hg_2O, Hg$	0,1483	− 3280	7566	$+ 8{,}37 \cdot 10^{-4}$	− 11276	− 10846
$Hg \mid HgC_2H_3O_2 \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}KC_2H_3O_2 \mid 0{,}01\text{-}n\text{-}KOH \mid Hg_2O \mid Hg$	0,2641	13270	12138	$- 0{,}81 \cdot 10^{-4}$	+ 1092	+ 1032

Stoffe sich nicht an derselben Stelle, sondern an zwei räumlich voneinander getrennten, aber in elektrisch leitender Verbindung miteinander stehenden Orten befinden. Dies ist Bedingung dafür, daß ein chemischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist. Baut man z. B. ein Element $Zn \mid ZnSO_4 \mid K_2SO_4 \mid Pt$, so kann hierin Strom nur fließen dadurch, daß Zink in Lösung geht, und am Platin aus der wässerigen Lösung $H^{\cdot}$ entladen wird. Da aber hier sehr wenig $H^{\cdot}$ überhaupt vorhanden ist, und nach Abscheidung einer ganz kleinen Menge durch die am Platin verbliebenen OH' die $H^{\cdot}$-Konzentration noch wesentlich vermindert wird, so kann erheblicher Stromdurchgang nur stattfinden, wenn man die Kaliumsulfatlösung ansäuert und damit ihre $H^{\cdot}$-Konzentration vermehrt. Es wäre aber, wie man sieht, ganz falsch, wollte man zum Zweck der Stromerzeugung die Schwefelsäure, aus der im Element das Zink Wasserstoff unter gleichzeitiger Stromlieferung entwickeln soll, in die Zinksulfatlösung gießen; dann würde zwar auf dieser Seite des Elementes Wasserstoff entwickelt, aber es würde sich hier nur Wärme auftreten, und Stromlieferung fände nicht statt[1]).

Die beiden chemischen Vorgänge im Daniellschen Elemente, welche die Quelle von dessen elektromotorischer Kraft sind, die Entstehung von Zinkionen aus Zink und die Abscheidung des Kupfers aus Kupferionen können vom Standpunkte der Chemie aus auch als ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang aufgefaßt werden. Denn will man den Vorgang der Auflösung des Zinks für sich, ohne daß eine Abscheidung anderer Ionen nötig ist, durchführen, so muß man es vorher oxydieren, und daß man reduzieren muß, wenn ein Metall aus seiner Lösung abgeschieden werden soll, ist bekannt.

Der Grund, daß hier ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang Strom liefern, ist darin begründet, daß beide unter Änderungen von Ionenladungen verlaufen, und zwar der erstere unter Erzeugung negativer, der letztere unter Abgabe positiver Ladungen an die Elektroden. Man kommt so zu dem wichtigen Schluß, daß irgend ein chemischer Vorgang, durch welchen eine Oxydation bzw. Reduktion bewirkt wird, dann elektromotorisch wirksam gemacht werden kann, wenn bei ihm Änderungen von Ionenladungen eintreten; man wird dann nur die hierbei aufeinander wirkenden Stoffe, das Oxydations- und das Reduktionsmittel, an

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. Elektroch. 1, 123 (1894).

zwei voneinander räumlich getrennte, aber leitend miteinander verbundene Stellen zu bringen haben, damit sie ihre Fähigkeit zu elektromotorischer Wirksamkeit auch betätigen.

7. Potentiale der Halogene und des Sauerstoffs; Gasketten.

Als elektromotorisch wirksame chemische Elemente lernten wir bisher nur die Metalle und den Wasserstoff kennen; diese Fähigkeit ist aber nicht auf sie beschränkt, die Halogene und der Sauerstoff vermögen sie auch zu betätigen.

Betrachten wir zunächst das elektromotorische Verhalten der Halogene. Stellt man z. B. ein galvanisches Element her, indem man einen in Zinkchloridlösung tauchenden Zinkstab einem in Chlorkaliumlösung stehenden Platinblech gegenüberstellt, während ein Chlorstrom durch die Chlorkaliumlösung geleitet wird, so liefert dieses Element mit beträchtlicher EMK so lange Strom, als noch freies Chlor in ihm vorhanden ist. Dieses verschwindet dabei, während an der anderen Elektrode Zink sich löst; es ist also der Vorgang der Bildung von Zinkchlorid hier elektromotorisch wirksam. Das Platin, an welchem das freie Chlor verschwindet, bleibt unverändert; diese „unangreifbare" Elektrode ist erforderlich, um die beim Verschwinden des freien Chlors, bei seinem Übergange in Chlorionen, freiwerdenden Ladungen aufzunehmen und in die äußere Strombahn abzuleiten. Wenn Chlor bei chemischen Vorgängen sich so betätigt, daß Chloride entstehen, so bewirkt es eine Oxydation, indem es selbst reduziert wird. Dieser Vorgang entspricht also dem Übergang von $Cu^{\cdot\cdot}$ in Cu; es muß also der positive Pol eines Elements derjenige sein, an welchem das Chlor verschwindet. Dies ist auch tatsächlich der Fall und folgt auch ohne weiteres aus folgendem: Denken wir uns eine Platinelektrode mit freiem Chlor und irgend einem Elektrolyten in Berührung, und schreiben wir dem Platin ein gewisses Lösungsvermögen für Chlor zu, so wird das in ihm gelöste Chlor sein Bestreben, negativ geladene Cl'-Ionen zu liefern, betätigen und dabei die Lösung negativ laden, während auf dem Platin positive Ladungen entstehen. Es bildet sich an diesem eine elektrische Doppelschicht aus; zwischen solcher „Chlorelektrode" und der umgebenden Lösung entsteht ein Spannungsunterschied, dessen Betrag wiederum von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Chlors und dem osmotischen Druck der Chorionen in der Lösung abhängt. Dieser Spannungsunterschied kommt also ganz analog wie das Potential z. B. von Zink zustande:

$$Cl_2 \rightarrow 2\ Cl' + 2\oplus$$
$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

Während nun bei den Metallen die elektrische Arbeit, welche beim Übergange eines Metallatoms in ein positives Ion gewonnen wurde, zu $+\varepsilon \cdot n \cdot F$ gesetzt wurde, ist die beim Übergang eines Halogenmoleküls in negative Ionen zu gewinnende Arbeit als $-\varepsilon \cdot n' F$ zu bezeichnen, wenn n' die bei der elektromotorischen Betätigung einer Halogenmolekel entstehende Anzahl von Ladungen bezeichnet. Dort änderte der Wert des Metallpotentials sein Vorzeichen, wenn $P < p$ wurde, hier müßte in diesem Fall das gleiche statthaben, der Wert des Potentials also ein positives Vorzeichen annehmen. Daraus sieht man, daß, während ein Metallpotential mit abnehmendem P bzw. zunehmendem p weniger positiv und höher negativ wird, ein Halogenpotential bei abnehmendem P bzw. zunehmendem p sich nach der positiven Seite verschieben, seinen negativen Betrag vermindern muß.

Ein weiterer wichtiger Unterschied herrscht in folgender Hinsicht. Der elektrolytische Lösungsdruck eines chemischen Elementes ist nicht nur von seiner chemischen Eigenart, sondern auch von seiner Konzentration bestimmt. Metalle sind feste Stoffe, welche gegenüber wässerigen Lösungen keine veränderliche Konzentration aufweisen, bei ihnen kommt also der letztere Einfluß nicht in

Betracht; die freien Halogene dagegen sind in Wasser mehr oder weniger reichlich löslich, und ihrer im Wasser herrschenden Konzentration muß auch diejenige in einer in die Lösung tauchenden unangreifbaren Metallelektrode proportional sein. Je konzentrierter die Halogene aber in der Elektrode sind, um so intensiver werden sie Ionen zu entsenden streben. Für den elektrolytischen Lösungsdruck werden wir also bei den Halogenen das Produkt $k'c'$ setzen, wo k' eine nur von der Natur des Halogens abhängige Konstante, c' seine Konzentration in der Elektrodenoberfläche ist. Da diese aber wiederum der Konzentration des freien Halogens in der an die Elektrode grenzenden Lösung proportional ist, welche $= c$ sei, so wird $k'c' = k''c$. Das Potential einer Halogenelektrode, an welcher die Halogenmolekel X_2 sich im Sinne der Gleichung

$$X_2 \rightarrow 2\,X' + 2\ominus$$

elektromotorisch betätigt, ist demnach;

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k''c}{(p)^2} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k''c}{(p)^2} \quad .$$

Der osmotische Druck p des Halogenions muß in der zweiten Potenz stehen, da nach dem Massenwirkungsgesetz die Wirkung eines Stoffes bei einem chemischen Vorgange der ν-ten Potenz seiner Konzentration proportional ist, wenn ν Molekeln von ihm in der den Vorgang wiedergebenden chemischen Gleichung vorkommen. Setzt man statt des osmotischen Druckes p die diesem proportionale Konzentration des Halogenions und bezieht den Proportionalitätsfaktor in die Konstante mit ein, so wird:

$$-\varepsilon = 0{,}0001\,T \log \frac{k\,c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Die Bedeutung von k ist dann die, daß, wenn c_{X_2} und $c_{X'}$ je $= 1$ werden, k gegeben ist durch

$$-\varepsilon_0 = 0{,}0001\,T \log k \quad .$$

Man kann also auch setzen:

$$-\varepsilon = -\varepsilon_0 + 0{,}0001\,T \log \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Zur Bestimmung eines Halogenpotentials muß also außer der Temperatur und der Konzentration der Halogenionen auch die Konzentration des freien Halogens an der Elektrode bekannt sein; handelt es sich um ein gasförmiges Element wie Chlor, so ist diese wesentlich durch den Druck dieses Gases über der Lösung bestimmt. Gewöhnlich untersucht man mit Halogen gesättigte Lösungen.

Die Bestimmung von ε_0 ist keine einfache. Denn Chlor gibt in Wasser stets das Gleichgewicht[1]): $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H' + Cl'$; nur wenn von vornherein genügend H' und Cl' da sind, also in stärker salzsaurer Lösung darf man das gesamte titrierbare Chlor als freies elementares Chlor ansprechen. Bei Brom und Jod tritt diese Wirkung des Wassers nur in verschwindendem Maße ein, dagegen spielen hier Vorgänge zwischen dem freien Halogen und seinen Ionen eine große Rolle, welche zu den Gleichgewichten

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3' \; ; \qquad Br_3' + Br_2 \rightleftarrows Br_5' \; ; \qquad J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$$

führen. Bei der quantitativen Bruttobestimmung der freien Halogene mit Hilfe der gewöhnlichen analytischen Methoden (Titrieren usw.) findet man nun stets auch diejenigen Anteile derselben, welche in die Komplexe X_n' übergegangen sind. Die in jenen Gleichgewichten wirklich im freien Zustande vorhandenen Halogenmengen kann man nur auf Grund eingehender Untersuchungen dieser Gleichgewichte[1]) berechnen; das gleiche gilt für die in den Lösungen vor-

[1]) A. A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899).

handenen Konzentrationen der Halogenionen X'. Aber nur diese und die frei vorhandenen Halogene bestimmen bei Gebrauch obiger Formel das Potential. Es muß daher das genaue Studium dieser Gleichgewichte der Berechnung der ε_0-Werte aus den gemessenen Halogenpotentialen voraufgehen. Auf solche Weise sind folgende Werte erhalten:

Gemessene Elektrode	ε_k gefunden in Volt	ε_{0k} in Volt
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Chlor gesättigte n-HCl	− 1,366 [1])	− 1,390
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Brom gesättigte n-KBr-Lösung	− 1,121 [2])	− 1,098 [2])
Bei 25° mit Jod gesättigte n-$K\mathcal{J}$-Lösung	− 0,560 [3])	− 0,663 [4])

Die Werte von ε_0 sind für Brom und Jod nur mit Hilfe einer Anzahl von vereinfachenden Annahmen bezüglich der oben angeführten Gleichgewichte zu berechnen; völlig sicher sind also nur die unmittelbar gemessenen Potentiale ε_k. Immerhin aber erlauben die ε_0-Werte eine annähernde Vergleichung der Halogene hinsichtlich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit.

Wie ein elektropositives Metall ein weniger positives aus seiner Salzlösung ausfällen und mit ihm ein galvanisches Element vom Daniell-Typus bilden kann, so kann ein elektronegatives Halogen ein weniger negatives aus seiner Salzlösung abscheiden, z. B. Chlor das Jod, und eine Chlor- und eine Jodelektrode können ein galvanisches Element bilden, in welchem die Lösungselektrode der positive Pol ist, während am negativen freies Halogen abgeschieden wird.

Wie die oxydierenden Halogene kann man auch das wichtigste Oxydationsmittel, den Sauerstoff, sich elektromotorisch betätigen lassen. Dabei ist es zweckmäßig, daß als unangreifbare Elektrode nicht glattes Platin wie bei den Halogenen, sondern eine platinierte Elektrode angewandt wird, da das Platinschwarz den Sauerstoff sehr viel leichter aufnimmt als glattes Platin und so zur elektromotorischen Wirksamkeit befähigt. Bringt man ein platiniertes Platinblech, dessen oberer Teil von Sauerstoff, und dessen unterer Teil von einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure, umspült wird, eine Sauerstoffelektrode, einer Wasserstoffelektrode gegenüber, so erhält man ein galvanisches Element, in welchem während der Stromlieferung am negativen Pol 2 vol H_2 und zugleich am positiven Pol 1 vol O_2 verschwinden, und Wasser gebildet wird, in welchem demnach die Verbrennung des Wasserstoffes elektromotorisch wirksam ist. Diese wichtige Erscheinung wurde schon 1839 von Grove gefunden; ein galvanisches Element der beschriebenen Art wird als eine Gaskette bezeichnet.

Als Ionen des Wassers lernten wir bisher $H^{\cdot}$ und OH' kennen; die letzteren aber können noch weiter dissoziieren; vollständig kann das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \qquad \text{analog } H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$
$$OH' \rightleftarrows H^{\cdot} + O'' \qquad HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$$

Es werden also als Anionen im Wasser außer OH' auch O'' existieren. Da man aber für die stufenweise Dissoziation mehrbasischer Säuren das Gesetz gefunden hat, daß das zweite Wasserstoffion viel schwerer abdissoziiert als das erste, so

[1]) E. C. Sullivan, Zeitschr. phys. Ch. 28, 538 (1899); E. Müller, ebenda, 40, 158 (1902).
[2]) F. Boericke, Zeitschr. Elektrotech. 11, 57 (1905).
[3]) F. Crotogino, Zeitschr. anorg. Ch. 24, 225 (1900).
[4]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 7, 1048 (1901).

folgt, daß nur ein sehr kleiner Teil der OH' des Wassers in O'' weiter dissoziiert sein kann; welcher Bruchteil es ist, ist' noch unbekannt. Die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes kann man nun folgendermaßen sich vorstellen: Der Vorgang

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 4\oplus$$

liefert O'', welche alsbald mit Wassermolekeln nach

$$2\,O'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH'$$

ins Gleichgewicht treten.

In ganz ähnlicher Weise, wie es eben für Halogenpotentiale angegeben wurde, findet man das Sauerstoffpotential

$$-\varepsilon' = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k' c_{O_2}}{(c_{O''})^2} \quad .$$

Da nun aber nach dem Massenwirkungsgesetz $(c_{O''})^2 = K'(c_{OH'})^4$ ist, folgt, wenn man die Konstanten zu dem Wert k_O zusammenzieht:

$$-\varepsilon' = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} \quad .$$

Analog erhält man für das Potential einer Wasserstoffelektrode, also dasjenige des Vorganges $H_2 \rightarrow 2\,H' + 2\ominus$ den Ausdruck

$$\varepsilon'' = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H'})^2} \quad .$$

Die Werte c_{O_2} und c_{H_2} sind abhängig vom Gasdruck, unter welchem Sauerstoff und Wasserstoff über der Elektrode stehen [1]).

Die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist dann: $\varepsilon = +\varepsilon'' - (-\varepsilon') = \varepsilon' + \varepsilon''$.

$$\varepsilon = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H'})^2} + \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4}$$

$$= \frac{0{,}0002\,T}{2} [\log k_H c_{H_2} (k_O c_{O_2})^{1/2} - 2 \log c_{H'} c_{OH'}] \quad .$$

Tauchen beide Elektroden in denselben Elektrolyten, so ist hier $c_{H'} c_{OH'} = K$; dann folgt:

$$\varepsilon = 0{,}0001\,T \log \frac{k_H \cdot k_O^{1/2} \cdot c_{H_2} \cdot (c_{O_2})^{1/2}}{K^2} \quad .$$

d. h. die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette ist, wenn beide Gase unter konstantem Druck, etwa Atmosphärendruck, stehen und in den gleichen Elektrolyten tauchen, konstant und unabhängig von der Natur der Elektrolyten. Diese Forderung der Theorie ist auch bestens durch die Erfahrung bestätigt worden, indem die EMK der genannten Gaskette bei Atmosphärendruck in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde. Die Feststellung von dessen genauem Werte hat mancherlei Schwierigkeiten bereitet, da die Sauerstoffelektrode sich nur langsam auf ihr Gleichgewichtspotential einstellt. An platiniertem Platin erreicht die EMK der Gaskette nach einigen Tagen 1,08 Volt, kann aber dann im Verlauf sehr langer Zeit noch bis gegen 1,14 Volt steigen [2]). Doch scheint es sich hierbei um eine Nebenwirkung des Platinmohrs zu handeln. Denn mit Iridiummohr überzogene Elektroden zeigen solchen nachträglichen Anstieg des Sauerstoffpotentials nicht und erreichen für die EMK der Gaskette nach wenigen Tagen den Wert 1,06 Volt, welchen sie von da ab lange unverändert beibehalten, und welcher daher zur Zeit als der wahrscheinlichste Wert der EMK der Wasserstoffsauerstoffkette gelten muß [3]).

[1]) Vgl. TH. WULF, Zeitschr. physik. Ch. 48, 87 (1904).

[2]) E. BOSE, Zeitschr. Elektroch. 7, 672 (1901) u. Zeitschr. phys. Ch. 34, 701 (1900) u. 38, 1 (1901); vgl. auch H. KOCHAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 33, 61, 79 (1903).

[3]) J. B. WESTHAVER, Zeitschr. phys. Ch. 51, 83—85 (1905).

Dann ergibt sich das Potential des Sauerstoffes stets um 1,06 Volt negativer als das des Wasserstoffes gegen den gleichen Elektrolyten, also

$$\text{für } O_2 / 2\,n\text{-}H_2SO_4 \text{ ist } \varepsilon_k = -1{,}06 \text{ Volt}$$
$$\text{für } O_2 / 1\,n\text{-}KOH \text{ ist } \varepsilon_k = -0{,}25 \text{ Volt.}$$

Verhältnismäßig kleine Änderungen von c_{H_2} und c_{O_2} verändern die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette nur unerheblich. Ersetzt man den Wasserstoff z. B. durch Leuchtgas, in welchem etwa 50% H_2 vorhanden sind, der Partialdruck des Wasserstoffes also $0{,}5^{at}$ beträgt, und den reinen Sauerstoff durch Luft, in welcher sein Partialdruck $= 0{,}21^{at}$ ist, so bedeutet dies für die EMK der Gaskette noch keine erhebliche Verminderung. In diesem Gaselement vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur derselbe Verbrennungsprozeß, welcher mit dem Wasserstoff bei hoher Temperatur z. B. in der Flamme eines Bunsenbrenners sich abspielt. Dort aber liefert er soviel elektrische Energie, als der freien Energie des Systems $2\,H_2 / O_2$ bei gewöhnlicher Temperatur entspricht. Würden wir aber die gleiche Verbrennung bei hoher Temperatur etwa unter einem Dampfkessel vornehmen, und die von dem dabei erzeugten Dampf getriebene Dampfmaschine zur Gewinnung elektrischer Energie mittels der Dynamomaschine benutzen, so würden wir nur einen kleinen Bruchteil (12—14%) der freien Energie des Systems $2\,H_2 / O_2$ als elektrische, also nutzbare Energie gewinnen, während der größte Teil der verbrauchten Energie zur Erhitzung und Verdampfung von Wasser verwendet werden muß, also in Gestalt von Wärme verloren ginge. In dieser wenig ökonomischen Weise wird zur Zeit allgemein die freie Energie unserer Brennstoffe ausgenutzt. Es wäre daher von höchster technischer Bedeutung, gelänge es, der Wasserstoffsauerstoffkette eine praktisch brauchbare Gestalt im größten Maßstabe zu geben.

Interessante Versuche nach dieser Richtung sind im Jahre 1889 von L. Mond und C. Langer[1]) ausgeführt worden, doch haben sie zu keinem technisch verwendbaren Erfolge geführt, weil die Anwendung von Platinschwarz bisher nicht zu umgehen ist, und dieses stets im Laufe der Benutzung seine die Betätigung des Sauerstoffes beschleunigende Wirksamkeit vermindert. Ebensowenig haben bisher Versuche, die kalte Verbrennung des Kohlenstoffes oder Kohlenoxydes[2]) zu Kohlensäure in einem „Brennstoffelement" auch nur im kleinen überhaupt zu erzielen, ein positives Ergebnis gehabt.

Im Anschluß an die Besprechung des Potentials des Sauerstoffes sei hervorgehoben, daß Ozon, welches unter dem Einfluß dunkler Entladung im Sauerstoff bis zu etwa 10 Volumenprozent angereichert werden kann, dessen Potential erheblich negativer macht, so daß derartig ozonisierter Sauerstoff in Säure von $^1/_1$-normaler $H^{\cdot}$-Konzentration $\varepsilon_k = -1{,}69$ Volt zeigt[3]).

8. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Viele chemischen Verbindungen wirken als Oxydationsmittel bzw. als Reduktionsmittel. Die oxydierende bzw. die reduzierende Tätigkeit solcher Verbindungen beruht auf ihrer Neigung, an Körper, die zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaufnahme befähigt sind, diese Stoffe abzugeben.

Unangreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, erhalten von diesen eine Wasserstoffbeladung. W. Nernst und A. Lessing[4]) konnten dies dadurch experimentell beweisen, daß ein mit nur einer Seite von einer reduzierenden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen

[1]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 4, 131 (1897).
[2]) Vgl. W. Borchers, Zeitschr. Elektroch. 4, 42 (1897).
[3]) L. Gräfenberg, Zeitschr. Elektroch. 8, 297 (1902); R. Luther und J. K. Inglis, Zeitschr. phys. Ch. 43, 203 (1903).
[4]) Chem. Centralblatt 1902, 2, 241.

Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladuug erkennen ließ. Ebenso erteilen Oxydationsmittel einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung; ein solches nimmt z. B. in Kobaltisulfatlösung ein stark negatives Potential an, welches aber erst im Verlaufe längerer Zeit auf seinen Höchstwert ansteigt; nach dem Ausglühen braucht das Platin in der gleichen Lösung dieselbe Zeit wie vorher, um das Höchstpotential zu erreichen, welches also offenbar auf einer mit der Zeit zunehmenden Sauerstoffbeladung beruht.

Wie nun elementarer Wasserstoff und Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode bestimmte Potentiale erteilen, so müssen es auch die solcher Elektrode durch Reduktions- und Oxydationsmittel aufgezwungenen Gasbeladungen tun. Die für solche Potentiale in Frage kommenden Drucke des freien Wasserstoffes und Sauerstoffes sind bedingt durch die Natur und Konzentration der betreffenden Reduktions- und Oxydationsmittel. Der positive Strom tritt aus einer durch Kombination eines geeigneten Oxydations- mit einem Reduktionsmittel hergestellten chemischen Kette stets an der Seite des Oxydationsmittels aus, wo der Reduktionsvorgang stattfindet; ihre EMK ist gegeben durch die Differenz der Potentiale des Reduktions- und des Oxydationsmittels.

Dabei ist zu beachten, daß reduzierende und oxydierende Wirkungen immer nur als relativ zu denken sind, ganz ähnlich wie bei den Metallen etwa Kadmium aus seiner Lösung vom Zink gefällt wird und seinerseits Kupfer fällt. Wir werden also für die Reduktions- und die Oxydationsmittel eine kontinuierliche Potentialreihe haben, ganz wie sie in der Spannungsreihe für die Metalle vorliegt. Natürlich darf man hierbei nicht an ein Nebeneinander oder gar einen Gegensatz beider Reihen denken, vielmehr wären beide eigentlich zu einer großen Reihe zu vereinigen. Kann man doch auch durch gelöste Reduktionsmittel Metalle fällen: Quecksilber durch Zinnchlorür, Gold durch schweflige Säure oder Eisenvitriol, und natürlich kann man auch solche Vorgänge elektromotorisch wirksam machen.

Über den Betrag des Potentials eines Reduktions- oder eines Oxydationsmittels geben die folgenden Überlegungen Auskunft: Nehmen wir als Reduktionsmittel die Lösung eines Ferrosalzes an, so wird dieselbe einer eintauchenden Platinelektrode einen gewissen Wasserstoffdruck erteilen. Dieser wird durch folgenden Vorgang geliefert: $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Daß ein solcher Vorgang möglich ist, lehrt die Tatsache, daß die analogen Chromoionen aus Säuren gasförmigen Wasserstoff entwickeln: $Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Bringt man ferner eine mit Wasserstoff beladene platinierte Platinelektrode in eine Ferrisalzlösung, so wirkt der Wasserstoff reduzierend auf diese ein[1]) und geht in Wasserstoffion über. Es ist also auch der Vorgang $H_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$ möglich, und an der gedachten Elektrode wird der Höchstwert des Wasserstoffdruckes durch den dem Gleichgewicht $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$ entsprechenden bezeichnet. Die Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode wird im Gleichgewicht gegeben sein durch:

$$c_{H_2} = k_1 \cdot \frac{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^2 \cdot (c_{H^{\cdot}})^2}{(c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2} \,.$$

Der Wasserstoffdruck ist also nicht allein durch die Konzentration des Reduktionsmittels, sondern auch durch die des daraus entstehenden Oxydationsproduktes bestimmt. Es liegt hier ganz wie bei einem Metallpotential, welches auch nur dann eindeutig bestimmt ist, wenn die Metallionkonzentration in der das Metall umgebenden Lösung bekannt ist. In jedem Falle ist zu berücksichtigen, daß einerseits ein Metall verschiedenartige Ionen, andererseits ein Reduktionsmittel verschiedene Oxydationsprodukte liefern kann: *Cu* kann $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, *Fe* kann $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot}$ kann $V^{\cdot\cdot\cdot}$ und $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geben. Jedem solchen Übergang entspricht eine besondere Änderung der freien Energie, welche durch die

[1]) C. FREDENHAGEN, Zeitschr. anorg. Ch. 29, 396 (1902).

Natur und die Konzentration der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe bedingt ist. Man kann also weder von einem Potential des Kupfers oder Eisens oder dem eines Salzes des $V^{\cdot\cdot}$ schlechthin sprechen, sondern muß stets den chemischen Vorgang dabei hervorheben; ein Elektrodenpotential entspricht nicht einem bestimmten Stoffe, sondern einem bestimmten Vorgange[1]).

Der durch das Reduktionsmittel auf der Elektrode erzeugte Wasserstoff wird sich nun ganz wie sonst freier Wasserstoff elektromotorisch nach $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2\ominus$ betätigen. Setzt man den oben gefundenen Ausdruck für c_{H_2} in die im vorigen Abschnitt gegebene Formel des Wasserstoffpotentials ein, so wird, wenn man $k_H \cdot k_1 = k'$ setzt,

$$(\beta)\qquad \begin{cases} +\varepsilon = -\dfrac{0{,}0002\,T}{2} \log \dfrac{k_H \cdot c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2} = -\dfrac{0{,}0002\,T}{2} \log \dfrac{k'(c_{Fe^{\cdot\cdot}}) \cdot (c_{H^{\cdot}})^2}{(c_{H^{\cdot}})^2 (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2} \\ \qquad = 0{,}0002\,T \log \dfrac{k' c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \quad . \end{cases}$$

Hierbei erscheint die Ferro-Ferrisalzlösung als Reduktionsmittel. Sie kann aber auch, wie ihr Verhalten gegen im Platin absorbierten Wasserstoff zeigt, als Oxydationsmittel betrachtet werden. Man gelangt dazu, indem man dem Ferri-Ion die Neigung zuschreibt, der Gleichung $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH' \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$ entsprechend zu reagieren. Diese Möglichkeit ist gegeben durch die Tatsache, daß die analogen Kobalti-Ionen aus Wasser freien Sauerstoff entwickeln. Da nun aber in Platinschwarz absorbierter Sauerstoff sehr leicht Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert[2]), führt auch dieser Vorgang zu einem Gleichgewicht: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$. Dieses und das Gleichgewicht $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$ müssen für die gleiche Ferro-Ferrisalzlösung zu gleicher Zeit an und in der Elektrode bestehen können. Das ist aber nur dadurch möglich, daß in der Lösung auch die OH' mit den $H^{\cdot}$, und in der Elektrode der Sauerstoff mit dem Wasserstoff im Gleichgewicht stehen. Der ersteren Forderung wird durch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers entsprochen; der zweiten zufolge wird in der Elektrode auch das Gleichgewicht $H_2 + O \rightleftarrows H_2O$ anzunehmen sein. Daraus folgt, daß in einer Elektrode, welche mit einer Lösung von der Art der Ferro-Ferrisalzlösung im Gleichgewicht ist, sowohl ein gewisser Wasserstoff-, wie ein gewisser Sauerstoffgehalt anzunehmen ist[3]), von denen stets das Anwachsen des einen das Abnehmen des anderen im Sinne der durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Beziehung $c_{H_2} \cdot c_O = k_2$ bedingen muß. Legt man für die Betrachtung des Gleichgewichts des Sauerstoffs mit einer Ferro-Ferrilösung die Gleichung $4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows 4Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O$ zugrunde, so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$(\gamma)\qquad c_{O_2} = \frac{k_3 \cdot (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^4} \quad .$$

Setzt man dies in die oben entwickelte Formel des Sauerstoffpotentials ein, so erhält man, wenn man $k_O \cdot k_3 = (k'')^4$ setzt:

$$(\delta)\qquad -\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{k_O \cdot c_{O_2}}{(c_{OH'})^4} = \frac{0{,}0002\,T}{4} \log \frac{(k'')^4 \cdot (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^4 \cdot (c_{OH'})^4}$$

$$= 0{,}0002\,T \log \frac{k'' c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}} \quad .$$

---

[1]) VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker No. 110 S. 76 u. 103 (1885); vgl. auch G. BREDIG und C. KNÜPFFER, Zeitschr. Elektroch. 4, 544 (1898); R. PETERS, ebenda 4, 534 (1898); R. LUTHER, Zeitschr. phys. Ch. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901), sowie F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 7, 1043 (1901).

[2]) C. FREDENHAGEN a. a. O.

[3]) Vgl. G. BODLÄNDER: Über langsame Verbrennung. AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. III, S. 411 u. ff.

Für dieselbe Ferro-Ferrilösung muß das nach Formel (δ) sich ergebende Potential dem der Formel (β) gleich sein, d. h. $k' = \frac{1}{k''}$. Die beiden Formeln unterscheiden sich nur darin, daß die erstere das Potential einer Ferro-Ferrilösung darstellt, wenn man sie als Reduktionsmittel betrachtet, die letztere das gleiche Potential zum Ausdruck bringt, wenn man die Lösung als Oxydationsmittel ansieht. Wir werden uns bald des einen, bald des anderen Ausdruckes bedienen.

Man sieht, das Potential einer Ferrosalzlösung ist nur bedingt durch das Verhältnis der Konzentrationen der $Fe^{\cdot\cdot}$ und der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und die Konstante k', und erscheint als unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung; das trifft natürlich in Wirklichkeit nur dann zu, wenn anwesende freie Säure nicht auf das Verhältnis der Konzentrationen der $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verändernd einwirkt. Die Bedeutung der Konstanten erhellt wieder, wenn $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ je $= 1$ oder auch nur $c_{Fe^{\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ wird; denn dann ist

$$\varepsilon_0 = 0{,}0002\, T \log k' \quad .$$

Man kann also auch wieder schreiben

(ε) $$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0002\, T \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \quad .$$

Diese Formeln würde man auch erhalten, wenn man den Vorgang der elektromotorischen Betätigung des Ferroions durch die Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$

analog $$Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$$

ausdrückte, und dem Ferroion eine dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles analoge Tendenz zur Aufnahme einer positiven Ladung zuschriebe, welche außer von seiner chemischen Natur bei gegebener Temperatur auch von seiner Konzentration abhinge. Ein sehr wichtiger Unterschied beider hier in Analogie gesetzten Vorgänge ist aber der, daß beim Übergange von Ag in $Ag^{\cdot}$ ein positives Elektron aus der Elektrode in die Lösung in Verbindung mit einem materiellen Teilchen gelangt, beim Übergange aber von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ohne einen materiellen Träger aus der Elektrode auf das Ferroion übergehen müßte. Faßt man nun, wie es oben geschah, des Faradaysche Gesetz in dem Sinne auf, daß ihm zufolge niemals Ladungen aus der Lösung auf Elektroden oder umgekehrt übergehen, ohne daß gleichzeitig Übergänge materieller Teilchen erfolgen, so dürfte die Annahme eines Vorganges wie $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$ mit dieser Auffassung nicht vereinbar sein. Immerhin aber sind rein formal solche Reduktionen (und Oxydationen), deren Wirkung in der Ladungsänderung von Ionen, also in der gegenseitigen Umwandlung isomerer Ionen liegt, so zu behandeln, als verliefen sie nach jenem vereinfachten Schema, und wir wollen uns desselben im folgenden auch bedienen, aber eingedenk des gemachten Vorbehalts.

Der Ausdruck

$$+\varepsilon = 0{,}0002\, T \log k' \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

entspricht dann der Oxydation des Reduktionsmittels $Fe^{\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \quad ;$$

der Ausdruck:

$$-\varepsilon = 0{,}0002\, T \log k'' \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

entspricht der Reduktion des Oxydationsmittels $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \quad .$$

Für irgend einen analogen Vorgang

$$R^{n}\oplus \rightarrow R^{(n+1)}\oplus + \ominus$$

gelten natürlich entsprechende Formeln, also etwa

$$(\zeta) \qquad +\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{k'''\, c_{R^{n}\oplus}}{c_{R^{(n+1)}\oplus}} \quad ,$$

während einem Vorgange

$$R^{n}\oplus \rightarrow R^{(n+2)}\oplus + 2\ominus \quad ,$$

wie z. B.

$$Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \quad ,$$

das Potential

$$(\eta) \qquad +\varepsilon = \frac{0{,}0002\, T}{2} \log \frac{k''''\, c_{R^{n}\oplus}}{c_{R^{(n+2)}\oplus}}$$

entspräche. Diese Formeln sind, zuerst von R. PETERS[1]) und später von anderen, in mehreren Fällen in bester Übereinstimmung mit den Tatsachen gefunden worden.

In 0,1-*n*-salzsaurer Lösung ist von PETERS z. B. bei 17° beobachtet:

Zahl Mol in 1 Liter				ε_k gef.	ε_k ber.
0,01 Mol	$FeCl_3$,	0,09 Mol	$FeCl_2$	— 0,65 Volt	— 0,655 Volt
0,05 „	„ ,	0,05 „	„	— 0,71 „	
0,09 „	„ ,	0,01 „	„	— 0,76 „	— 0,755 Volt.

Setzt man in der zu zweit angeführten Lösung $c_{Fe^{\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$, was wohl annähernd zutreffen wird, so folgt $\varepsilon_0 = -0{,}71$ Volt, und man kann unter der Annahme, daß auch in den anderen Lösungen das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem der gelösten Molekeln ist, ε_k für sie berechnen, wie es oben geschehen ist. Je mehr das Reduktionsmittel überwiegt, um so positiver, je mehr das Oxydationsmittel hervortritt, um so negativer erscheint das Potential. Es würden aber, wie man sich leicht überzeugt, in einer Ferro-Ferrilösung die geringsten Spuren des letzteren stets genügen, das Potential auch einer konzentrierten Ferrosalzlösung negativer als das Zinkpotential gegen stärkste Zinklösung zu halten, und auch ein starker Gehalt an Ferrisalz wird das Potential jener Lösung nicht negativer machen als das Potential des Goldes gegen hochverdünnte Goldchloridlösung, welches negativer als —1,0 Volt ist: es wird also Zink stets praktisch quantitativ Ferri- zu Ferrosalz reduzieren, und jede Ferrosalzlösung wird Gold niederschlagen.

Einige weiteren, dieses Gebiet betreffenden Messungsergebnisse sind für die Potentiale:

$$FeCy_6^{'''} \rightarrow FeCy_6^{''''} + \oplus$$
$$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ce^{\cdot\cdot\cdot} + \oplus$$
$$Co^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + \oplus$$

im folgenden angegeben:

Die Lösung enthält in 1 Liter:						ε_k	
0,022 Mol	K_3FeCy_6	und	0,0003 Mol	K_4FeCy_6		— 0,551 Volt.[2])	
0,011 „	„	„	0,010 „	„		— 0,438 „	
0,006 „	„	„	0,014 „	„		— 0,410 „	
1,0 Mol	H_2SO_4,	0,1 Mol	$Ce(SO_4)_2$	und	0,05 Mol $Ce_2(SO_4)_3$	— 1,45 Volt.[3])	
	0,15 „	CeO_2,	0,05 Mol	Ce_2O_3	in konz. K_2CO_3	— 0,063 „	
1,0 „	H_2SO_4	0,05 „	$Co_2(SO_4)_3$,	0,1 Mol	$CoSO_4$	— 1,76 „	(0^0)[4])

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 26, 193 (1898).

[2]) K. SCHAUM, Zeitschr. Elektroch. 5, 316 (1899) und K. SCHAUM und R. VON DER LINDE, Zeitschr. Elektroch. 9, 406 (1903).

[3]) Eigene Messungen des Verf. sowie von E. BAUR und A. GLÄSSNER, Zeitschr. Elektroch. 9, 534 (1903).

[4]) E. OBERER, Dissert., Zürich 1903.

Man sieht, welche starken Oxydationspotentiale einige hochwertigen Ionen geben können. Cerisulfat- und Kobaltisulfatlösungen zersetzen sich sogar von selbst, erstere unter sehr langsamer, letztere unter ziemlich rascher Sauerstoffentwicklung; beide scheiden, wie es nach den Potentialen zu erwarten ist, aus normaler Salzsäure freies Chlor ab. Bei obigen Werten fällt auf, daß in alkalischer Lösung eine Ceri-Cerolösung kaum mehr ein Oxydationsmittel ist, sondern daß sie hier nach der Potentiallage als starkes Reduktionsmittel erscheint. In der Tat nehmen alkalische Cerolösungen lebhaft Luftsauerstoff auf und wirken stark reduzierend. Ähnliches kommt auch sonst vor; so ist $Sn^{\cdot\cdot}$ in alkalischer Lösung weit stärker reduzierend als in saurer und fällt dort sogar Kadmium aus. Der Grund hierfür kann nur darin liegen, daß der Bruch $\frac{c_{R^{n}\ominus}}{c_{R^{(n+x)}\ominus}}$ in alkalischer Lösung auch bei gleicher Konzentration beider Salze sehr groß ist. Das ist der Fall, weil im Zustande der höheren Wertigkeit die Metalle stärker säurebildend und die dabei entstehenden Anionen besonders stark komplex sind; Na_2SnO_3 enthält außerordentlich viel weniger $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, als bei gleichem Gehalt an gelöstem Zinn in $NaHSnO_2$-Lösungen $Sn^{\cdot\cdot}$ vorhanden sind.

In enger Beziehung zu den eben besprochenen Potentialen stehen diejenigen der Superoxydelektroden. Superoxyde wie PbO_2, MnO_2, Ni_2O_3 leiten den Strom mehr oder weniger gut metallisch, lassen sich auf metallischer Grundlage festhaftend mechanisch befestigen oder besser elektrolytisch niederschlagen und zeigen dann gegenüber gegebenen Elektrolyten Potentiale von ähnlicher Konstanz wie Metalle. Betrachten wir das Zustandekommen derartiger Potentiale im Falle einer mit Mangansuperoxyd überzogenen Elektrode, welche etwa in verdünnte Schwefelsäure tauche. Es wird die Lösung um die Elektrode sich mit MnO_2 bzw. $Mn(OH)_4$ sättigen, wozu nur sehr wenig MnO_2 in sie überzugehen braucht. Dieses wird mit der Schwefelsäure das Sulfat von $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bilden. Allein die Existenz von MnO_2 neben verdünnter Schwefelsäure zeigt schon, daß Salze so hochwertiger Metalle stark dazu neigen, wieder durch Wasser zu zerfallen, es wird das Gleichgewicht: $Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$ eintreten; daraus folgt, da $c_{Mn(OH)_4}$ wegen der Gegenwart von festem MnO_2 konstant zu setzen ist: $\frac{(c_{H_2SO_4})^2}{c_{Mn(SO_4)_2}} = \text{konst.}$, bzw. $\frac{(c_{H^{\cdot}})^4}{c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}} = \text{konst.}$

Die $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ erteilen nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrode einen Sauerstoffdruck; dieser steigt, bis das Gleichgewicht

$$2Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows 2Mn^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O$$

an der Elektrode erreicht ist, da ja Manganosalz auch von freiem Sauerstoff wieder oxydiert wird.

Da hiernach $c_{O_2} = K\frac{(c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})^2(c_{OH'})^4}{(c_{Mn^{\cdot\cdot}})^2}$ ist, so ergibt sich für das Potential einer solchen Sauerstoffelektrode

$$(\vartheta) \qquad -\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_1(c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})^2(c_{OH'})^4}{(c_{OH'})^4(c_{Mn^{\cdot\cdot}})^2} = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_1 c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}\,.$$

Diese Formel ist ganz analog der oben entwickelten Formel (δ) und zeigt wieder, daß das Potential auch solcher Elektroden formal als von dem Übergang $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2\oplus$ bedingt angesehen werden darf. Diese Formel unterscheidet sich aber von der früheren dadurch, daß, wie oben abgeleitet, hier $c_{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = \frac{(c_{H^{\cdot}})^4}{\text{konst.}}$ ist, also auch

$$(\iota) \qquad -\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_2(c_{H^{\cdot}})^4}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}\,,$$

d. h. wenn die Konzentration des höherwertigen Ions nicht mehr beliebig veränderlich ist sondern nur noch insofern als es die $H^{\cdot}$-Konzentration erlaubt, wie eben bei Superoxydelektroden, wird das Potential wie das einer einfachen Sauerstoffelektrode mit zunehmendem Säuregehalt negativer, und ist in alkalischer Lösung positiver. Im letzteren Falle kann noch eine Vereinfachung eintreten, da jetzt auch das niedere Oxyd, welches aus dem Superoxyd entstanden ist, meist schwer löslich ist, also auch die Ionen von geringerer Wertigkeit eine konstante Konzentration annehmen. Bei der elektromotorischen Betätigung z. B. von Nickelsesquioxyd entsteht Nickelhydroxyd; sei das Löslichkeitsprodukt des ersteren $c_{Ni^{\cdots}} \times (c_{OH'})^3 = K'$, das des letzteren $c_{Ni^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = K''$, so wird, für den Vorgang $Ni^{\cdots} \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + \oplus$ nach Formel (ϑ)

$$(\varkappa) \qquad -\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{k_3}{c_{OH'}} \quad ,$$

wenn alle Konstanten in k_3 zusammengezogen werden.

In jedem besonderen Falle sind natürlich für $c_{H^{\cdot}}$ bzw. $c_{OH'}$ die richtigen Exponenten nach obigen Beispielen zu ermitteln.

Folgende Messungen belegen die entwickelte Gesetzmäßigkeit:

Elektrode	Elektrolyt	ε_k in Volt
PbO_2 [1])	1,0-n-H_2SO_4 mit $PbSO_4$ gesättigt	— 1,595
	0,5-n-H_2SO_4,	— 1,58
MnO_2 [2])	0,5-n-H_2SO_4, 0,05-n-$MnSO_4$	— 1,46
	0,1-n-KOH	— 0,42
Ni_2O_3 [3])	1,9-n-KOH	— 0,52
	1,0-n-KOH	— 0,545
	0,4-n-KOH	— 0,576

Von den bisher erörterten Reduktions- oder Oxydationsmitteln, bei deren Betätigung lediglich Änderungen von Ionenladungen in Frage kamen, unterscheiden sich in mancher Hinsicht solche Reduktions- und Oxydationsmittel, welche bei ihrer Betätigung ihren Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt ändern.

Hierbei sind die chemischen Vorgänge, welche den Wasserstoffdruck bzw. den Sauerstoffdruck in der Elektrode erzeugen, oft recht verwickelter Art; z. B.:

$$4\,CrO_4'' + 20\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,Cr^{\cdots} + 10\,H_2O + 3\,O_2$$

oder:

$$4\,MnO_4' + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,MnO_2 + 2\,H_2O + 3\,O_2 \quad .$$

Die Elektrode erhält hierbei wiederum dann das Maximum ihrer Beladung, wenn diese so stark ist, daß von ihr die an der Elektrode entstehenden Reduktionsprodukte wieder oxydiert werden, also diese Vorgänge bis zum Eintritt des Gleichgewichts vorgeschritten sind. Sehr vereinfacht werden hier die Betrachtungen, wenn wir z. B. die in obigen Fällen auftretende positive Ladung der Elektrode nicht als durch die Ionenbildung des ihr zugeführten Sauerstoffes veranlaßt denken, sondern unmittelbar aus dem Oxydationsmittel auf die Elektrode übertretend annehmen, wenn wir also obige Vorgänge, analog $Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus$ formulieren:

$$CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdots} + 4\,H_2O + 3\oplus$$

$$MnO_4' + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O + 3\oplus \quad .$$

---

[1]) W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 7, 254 (1900).
[2]) O. F. Tower, Zeitschr. phys. Ch. 18, 17 (1895).
[3]) Eigene Messungen des Verf.

Im Sinne solcher Formeln entspricht dem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle der Druck, mit welchem die auf der linken Seite dieser Gleichungen stehenden Stoffe positive Ladungen auf die Elektrode pressen, während die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe dabei entstehen und sich nach Maßgabe ihrer Konzentrationen der Vermehrung ihrer Konzentration widersetzen. Bedenkt man wieder, daß die freie Energie, mit welcher eine Molekelart an der isothermen Arbeitsleistung eines chemischen Vorganges teilnimmt, nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung, dem Logarithmus der ν-ten Potenz dieser Molekelart entspricht, wenn ν Molekeln von ihr an dem chemischen Vorgang teilnehmen, so erhält man im Hinblick auf obige chemischen Gleichungen für die Oxydationspotentiale von Chromsäure oder Übermangansäure

$$(\lambda) \qquad -\varepsilon_{CrO_4''} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_1 \cdot c_{CrO_4''} \cdot (c_{H^+})^8}{c_{Cr^{\cdots}} \cdot (c_{H_2O})^4}$$

$$(\mu) \qquad -\varepsilon_{MnO_4'} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_2 c_{MnO_4'} \cdot (c_{H^+})^4}{c_{MnO_2} \cdot (c_{H_2O})^2} \quad .$$

Würde ganz allgemein die Gleichung

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \nu_3' A_3' + \ldots + n\oplus \text{ bzw. } + n\ominus$$

einem Oxydations- bzw. einem Reduktionsvorgang entsprechen, welcher $n\oplus$ bzw. $n\ominus$ lieferte, und wären A_1, A_2 ... die an der Elektrode verschwindenden Oxydations- bzw. Reduktionsmittel und c_1, c_2 ... ihre Konzentrationen, A_1', A_2' ... die aus ihnen entstehenden reduzierten bzw. oxydierten Stoffe, und c_1', c_2' ... deren Konzentrationen, so wäre das Elektrodenpotential

$$(\nu) \qquad \mp\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{K \cdot \underset{\text{verschw.}}{c_1^{\nu_1}} \quad \underset{\text{verschw.}}{c_2^{\nu_2}} \quad \ldots}{\underset{\text{entst.}}{c_1'^{\nu_1'}} \quad \underset{\text{entst.}}{c_2'^{\nu_2'}} \ldots} \quad .$$

Diese von J. H. VAN'T HOFF[1]) für die elektromotorische Kraft chemischer Reaktionen aufgestellte allgemeine und nach W. NERNST für die einzelnen Elektrodenvorgänge von R. PETERS u. a. angewandte fundamentale Formel umfaßt, wie man sieht, alle möglichen Elektrodenpotentiale.

Damit sie gültig ist, muß der Elektrodenvorgang umkehrbar sein, wie bei der Ableitung der Nernstschen Formel vorausgesetzt wurde. Diese Umkehrbarkeit wird angezeigt durch den Eintritt eines Gleichgewichts zwischen dem vom Oxydations- bzw. Reduktionsmittel auszuübenden O_2- bzw. H_2-Druck und demjenigen, welchen die Elektrode dabei wirklich erhält. Umgekehrt kann man sich überzeugen, ob ein gemessenes Potential dem Gleichgewichtspotential entspricht, indem man untersucht, ob durch bestimmte, dem Elektrolyten zugefügte Mengen der an der Elektrode entstehenden oder verschwindenden Stoffe das betreffende Potential im Sinne der Formel (ν) sich ändert.

So zahlreiche Messungen über Oxydations- und Reduktionspotentiale der hier in Rede stehenden Art vorliegen, so sind doch nur ganz wenige systematische Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen. Das Reduktionspotential des Hydrochinons, welches sich im Sinne der Gleichung $C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\ominus$ elektromotorisch betätigt, also den Wert

$$(o) \qquad +\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k\, c_{C_6H_4(OH)_2}}{c_{C_6H_4O_2} \cdot (c_{H^+})^2}$$

haben muß, ist in der Tat in 0,8-normaler, verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure für ein gleiches Konzentrationsverhältnis von Hydrochinon und Chinon zu

[1]) Vgl. J. H. VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker Nr. 110, S. 74 u. 98 u. ff.

— 0,743 Volt und von der absoluten Konzentration dieser Stoffe unabhängig gefunden[1]). Ähnlich wurde das Potential verdünnt schwefelsaurer Lösungen von Kaliumpermanganat als der oben gegebenen Formel (μ) entsprechend ermittelt.[2])

Bedenkt man nun aber, daß sehr oft die Reduktionsprodukte von Oxydationsmitteln nur äußerst schwer wieder oxydierbar und ebenso die Oxydationsprodukte von Reduktionsmitteln nur äußerst schwer wieder reduzierbar sind, so ergibt sich, daß für viele Oxydations- und Reduktionsmittel die Gleichgewichtspotentiale sehr schwer oder gar nicht zu beobachten sind. So leicht wie Hypochlorit oxydiert, so ist das dabei entstehende Chlorid direkt wohl kaum wieder oxydierbar; und ähnlich sind die bei der reduzierenden Tätigkeit der schwefligsauren Salze entstehenden Sulfate so gut wie nicht reduzierbar. Derartige Körper geben daher häufig nur unsichere Potentialwerte.

Einige Oxydationspotentiale, welche verhältnismäßig scharf zu ermitteln sind, bei denen aber meist der Nachweis, ob sie Gleichgewichten entsprechen, noch nicht erbracht ist, sind im folgenden zusammengestellt:

Oxydationsmittel	ε_h in Volt
0,5-n-$HClO$ in $^1/_1$-n-H_2SO_4	— 1,59 [3])
1,0-n-$HClO_3$	— 1,38 [3])
6,0-n-$HClO_3$	— 1,53 [3])
HNO_3 95%	— 1,159 [4])
35%	— 1,089 [4])
6%	— 0,905 [4])
0,1-n-$HMnO_4$	— 1,51 [5])

9. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen.

Bei sehr vielen chemischen Vorgängen wissen wir, daß sie zu ihrem Ablauf Zeit brauchen; ihre Geschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit, wird gemessen durch die in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge. Bei den elektrochemischen Vorgängen zwischen Metallen oder Halogenen und ihren Ionen kann man im allgemeinen annehmen, daß sie mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Wäre es anders, so bedürften die Potentiale dieser Stoffe Zeit, um den dem Gleichgewicht entsprechenden Wert zu erreichen. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall[6]).

Dagegen ergab es sich schon für den Wasserstoff als wichtig, sein Potential an platiniertem Platin zu messen. Am glatten Platin würde man bis zur Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials sehr lange warten müssen, die Platinierung wirkt hier also als Reaktionsbeschleuniger für die Einstellung des Gleichgewichtspotentials des Wasserstoffs. Derartige, nur die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beeinflussende, Stoffe werden Katalysatoren, ihre Wirksamkeit eine katalytische genannt.

In besonders hohem Grade ist nun der Sauerstoff geneigt, Verzögerungen in der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts, also in der Erreichung seines unter gegebenen Umständen erreichbaren Maximaldruckes in der Elektrode, zu erleiden. Schon oben wurde bemerkt, daß nur unter dem katalytischen Ein-

---

[1]) F. Haber und R. Russ, Zeitschr. phys. Ch. 47, 304 (1904).
[2]) J. K. H. Inglis, Zeitschr. Elektroch. 9, 226 (1903).
[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902).
[4]) R. Ihle, Zeitschr. phys. Ch. 19, 577 (1896).
[5]) J. K. H. Inglis, a. a. O.
[6]) Wenn man von den erst später zu erörternden Fällen der Passivität gewisser Metalle absieht.

fluß von Platinschwarz oder auch Iridiumschwarz gasförmiger Sauerstoff sein Gleichgewichtspotential erreicht. Ganz ähnliches gilt nun auch häufig für die Potentialeinstellung gebundenen Sauerstoffes; dann werden am platinierten Platin oft höhere, dem Gleichgewicht näher liegende Oxydationspotentiale als an glattem Platin beobachtet[1]). Sehr merkwürdig ist es aber, daß auch im Elektrolyten vorhandene Stoffe katalytisch die Einstellungsgeschwindigkeit von Oxydationspotentialen beschleunigen können. So erniedrigt gelöstes NO_3 als Reduktionsprodukt zwar ein wenig das Potential der Salpetersäure, erhöht aber außerordentlich die Schnelligkeit, mit welcher der Gleichgewichtswert erreicht wird[2]). Ein Gehalt an Chlorionen erhöht sogar das Oxydationspotential der Chromsäure anscheinend um etwa 0,4 Volt[3]). Der ohne diesen Katalysator beobachtete Wert von etwa $-1{,}1$ Volt ist positiver als das negativere Chlorpotential, während Chromsäure Chlor austreibt, muß also weit vom Gleichgewicht entfernt sein. Die Wirkung des Katalysators ist hier offenbar allein der Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials günstig.

Entnehmen wir nun einem galvanischen Elemente Strom, so stören wir dadurch das an den Elektroden bestehende Gleichgewicht in dem Sinne, daß die der Ladungsabgabe entsprechenden Konzentrationsänderungen eintreten, also im Daniell-Element z. B. die Zinksulfatlösung sich konzentriert, die Kupfersulfatlösung sich verdünnt. Dadurch nimmt die EMK ab, man sagt, das Element polarisiert sich. Im gedachten Falle kann man etwa durch Anwendung genügend großer Lösungsvolumina und Bewegung des Elektrolyten für längere Stromentnahme die an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen sehr einschränken. Weniger leicht wäre dies, hätte man etwa ein Element $Zn \mid Zn\,Cl_2 \mid Fe\,Cl_3 \mid Pt$, in welchem am positiven Pol das Potential sowohl durch die Verminderung der $Fe^{\cdots}$ wie durch das Anwachsen von $Fe^{\cdot\cdot}$ schnell positiver würde. Besonders stark polarisierbar aber erscheinen solche Elektroden, welche schon ohne Stromentnahme ihre Gleichgewichtslage nur langsam erreichen. Gibt ein solches Element Strom ab, so bleibt solcher Elektrode nicht Zeit, ihr Gleichgewichtspotential immer wieder zu erreichen, das Element liefert dann erheblich weniger Spannung, als nach seiner EMK im Ruhezustand zu erwarten wäre. Ein Katalysator, welcher die Einstellungsgeschwindigkeit der gedachten Elektrode beschleunigt, wird also auch die praktisch verfügbare Spannung eines Elements erhöhen, seine Polarisierung vermindern, als Depolarisator wirken.

Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit gelieferte Strommenge ist, so ist die aus einem galvanischen Element zu erhaltende Stromstärke bedingt durch die Reaktionsgeschwindigkeit der im Element sich vollziehenden elektrochemischen Reaktionen. Solange als deren Geschwindigkeit nicht hinter derjenigen der Stromentnahme zurückbleibt, wird die EMK des Elementes nur die relativ kleinen, dem Logarithmus der an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen entsprechenden Einbußen erleiden. Kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit im Element mit der Stromentnahme nicht Schritt halten, so geht an den Elektroden die Konzentration der wirksamen Stoffe immer schneller herab und damit die EMK des Elements. Um also praktisch zur Stromlieferung brauchbare galvanische Elemente zu erhalten, ist nicht nur ihre EMK möglichst hoch, ihr innerer Widerstand möglichst klein zu machen, sondern auch die Geschwindigkeit der in ihnen sich abspielenden Vorgänge möglichst groß zu machen. Für die Konstanz der Elemente ist wichtig, daß die in ihnen bei der Stromlieferung eintretenden Konzentrationsänderungen tunlichst klein sind.

---

[1]) E. Müller, Zeitschr. Elektrotech. 9, 589 (1903).

[2]) R. Ihle, a. a. O.

[3]) R. Luther, Zeitschr. phys. Ch. 30, 653 (1899); 36, 386 (1901). Vgl. ferner K. Schaum, Zeitschr. Elektroch. 7, 483 (1900).

10. Galvanische Elemente, Primärelemente, mit Sauerstoffelektroden.[1])

Ein galvanisches Element von möglichst hoher EMK wird man durch Vereinigung einer Elektrode von möglichst hohem Reduktionspotential mit einer solchen von möglichst hohem Oxydationspotential erhalten. In ersterer Hinsicht steht eine Zinkelektrode dem höchst erreichbaren Reduktionspotential ziemlich nahe, und ist bequem und verhältnismäßig billig zu erhalten, sie wird daher sehr oft als negativer Pol galvanischer Elemente benutzt. Am weitesten entfernt von ihr stehen in der Spannungsreihe starke Oxydationsmittel, zumal in saurer Lösung. Würde man Zink gegenüber einer unangreifbaren Elektrode in einem nicht oxydierenden sauren Elektrolyten, z. B. in Schwefelsäure, anwenden, so würde die elektromotorische Betätigung einer solchen Zelle auf den Vorgang der Austreibung des Wasserstoffes durch Zink zurückführbar sein. Der frei werdende Wasserstoff würde die unangreifbare Elektrode umkleiden und brauchte zu seiner dauernden Entfernung von ihr einen Arbeitsbetrag, um welchen natürlich für die Stromlieferung die EMK der Zelle vermindert erscheint. Die Wasserstoffentwicklung würde also die Elektrode polarisieren. Ist nun aber ein Oxydationsmittel an der unangreifbaren Elektrode zugegen, so erhält diese dadurch positive Ladung, daß der Sauerstoff, welchen das Oxydationsmittel auf die Elektrode gebracht hat, OH' in den Elektrolyten treibt. Diese neutralisieren hier H', und letztere werden also jetzt nicht mehr in Wasserstoff, sondern in Wasser verwandelt, und hierbei wird nicht nur keine Arbeit verbraucht, sondern im Gegenteil Arbeit gewonnen. Da also die Anwendung des Oxydationsmittels die EMK der anfangs gedachten Kette erhöht, so bezeichnet man auch hier — offenbar in etwas anderem Sinne als es oben geschah — das Oxydationsmittel als Depolarisator.

Man hat nun Zinkelektroden mit mannigfachen Oxydationsmitteln zu praktisch nützlichen Ketten vereinigt. Deren EMK findet man sehr annähernd und einfach, wenn man das Potential des Zinks gegen eine anfangs zinkfreie, saure oder neutrale Lösung nach kurzem Arbeiten des Elements etwa $= +0{,}80$ Volt setzt und zu dem positiv gerechneten Potentialwerte des Depolarisators addiert.

Ein Element mit flüssigem Depolarisator ist das Grovesche Element. In ihm steht ein amalgamierter Zinkzylinder als negativer Pol in verdünnter, 8—10prozentiger Schwefelsäure. Konzentrisch in ihm befindet sich eine poröse Tonzelle, in welcher ein Platinblech als positiver Pol in starke, etwa 65—70prozentige Salpetersäure taucht.

R. Bunsen hat im Groveschen Element das teure Platin durch Kohle ersetzt, ohne daß dies an der EMK der Kette merkliche Änderungen hervorruft. Diese ist vielmehr außer durch das Zinkpotential nur durch das Oxydationspotential der Salpetersäure bestimmt. Da, wie wir oben sahen, deren elektromotorische Betätigung durch Gegenwart von etwas salpetriger Säure zu einem sehr schnell verlaufenden Vorgange gemacht wird, so vermag ein Bunsen-Element, da in ihm bei Stromabgabe salpetrige Säure entsteht, verhältnismäßig starke Ströme zu liefern, solange die Salpetersäure noch nicht allzu erheblich verbraucht ist. Batterien von Bunsen-Elementen sind daher früher viel gebraucht worden. Sie haben Bunsen den Strom für seine berühmten elektrolytischen Arbeiten geliefert; mit Hilfe vieler Hundert solcher Elemente hat schon 1849 Desprez den elektrischen Lichtbogen erzeugt und seine Temperatur benutzt, um z. B. Kalk zu schmelzen und Kohlenstoff zu verflüchtigen bzw. in Graphit zu verwandeln.

Eine ähnlich hohe elektromotorische Kraft wie das Bunsen-Element besitzt das ebenfalls zuerst von Bunsen empfohlene Chromsäureelement, in welchem eine Lösung von 10% Kaliumbichromat und 10% Schwefelsäure als Elektrolyt

[1]) Vgl. P. Schoop, Primärelemente, Halle bei W. Knapp.

dient. Man benutzt dieses Element meist als sogenanntes Tauchelement. Die als Platte zwischen zwei parallel gestellten und geschalteten Kohlenelektroden ausgebildete Zinkelektrode läßt sich, wenn das Element außer Betrieb ist, aus dem Elektrolyten herausheben und über ihm befestigen und kann im Bedarfsfalle in ihn eingesenkt werden. Man bekommt dann unmittelbar nach der Zusammenstellung des Elements eine EMK von 2 Volt und wendet dasselbe mit Vorliebe dort an, wo man kurze und kräftige Stromstöße gebraucht. Seine EMK ist nämlich weniger konstant als die des Bunsen-Elements, und zwar wohl deshalb, weil bei ihm, wenn die Chromsäurekonzentration abnimmt, zumal an und in der Kohlenelektrode, das Chromisulfat dauernd seine Konzentration steigert, während im Bunsen-Element die Reduktionsprodukte der Salpetersäure gasförmig entweichen, also eine etwa konstante und stets nur geringe Konzentration annehmen. Daher „erholt" sich auch das Chromsäureelement im Ruhezustande, wenn in die Poren der Kohle wieder neue Chromsäure eingedrungen und Chromisulfat aus ihnen fortdiffundiert ist.

Ein Element mit festem Depolarisator ist das Kupronelement[1]). Die Gestalt, in welcher dieses von der Firma UMBREIT und MATTHES in Leipzig in den Handel gebracht wird, ist die folgende: Es hängen zwei ebene Zinkplatten, welche amalgamiert sind, in einem rechteckigen Glastroge, welcher 15—18prozentige Natronlauge als Elektrolyt enthält, und zwischen den Zinkplatten hängt eine durch Einpressen von Kupferpulver in ein Drahtgewebe und nachherige Oxydation an der Luft erhaltene, aus Kupferoxyd bzw. einem Gemenge desselben mit Kupferoxydul bestehende Elektrode. Die Elektroden sind an einem das Element abschließenden Ebonitdeckel befestigt. Das Element arbeitet in der Weise, daß Zinkionen vom Zink in die Lösung gehen, und hier unter Bildung von Natriumzinkat $NaOZnOH$[2]), d. h. von ZnO_2H' verbraucht werden. Nur insofern diese mit sehr kleinen Mengen Zinkionen im Gleichgewicht bleiben:

$$ZnO_2H' + H_2O \rightleftarrows Zn'' + 3\,OH' \quad ,$$

sind solche im Elektrolyten enthalten, an der negativen Platte herrscht also ein verhältnismäßig hohes Potential. An der Kupferoxydelektrode würden die aus dem Elektrolyten vom eindringenden Zink ausgetriebenen Kationen, die H', entladen werden; es gelangt aber kein Wasserstoff zur Abscheidung, da das Kupferoxyd denselben oxydiert und dabei in metallisches Kupfer übergeht. Das geringe Oxydationsvermögen des Kupferoxyds läßt den Arbeitsgewinn an dieser Elektrode nicht sehr groß werden. In der Wirkung gleichbedeutend wäre es, wenn aus den an der Kupferoxydplatte stets in der Natronlauge gelösten Mengen CuO die Cu'' sich entlüden. Dann wäre das Kupronelement schließlich nur eine besondere Form des Daniell-Elementes, bei welchem das Diffundieren von Kupferlösung an die Zinkplatte beseitigt wäre. Praktisch wird dies nicht ohne weiteres erreicht, da die in Natronlauge übergehenden Mengen Kupferoxyd keineswegs ganz unbeträchtlich sind. Um die hierdurch etwa eintretenden Störungen zu vermeiden, fügt man dem Elektrolyten etwas Natriumthiosulfat hinzu, welches dem Anschein nach das Kupferoxyd der Elektrode oberflächlich in Schwefelkupfer verwandelt, welches in Natronlauge kaum löslich ist.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist anfangs etwa 1 Volt, und geht im Gebrauch bald auf 0,85 Volt herab. Man kann das Element, dessen innerer Widerstand sehr klein ist, zu ziemlich kräftiger Stromabgabe heranziehen, und zwar vermag

[1]) Vgl. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 308 (1897).

[2]) Nach A. HANTZSCH [Zeitschr. anorg. Ch. 30. 298 u. ff (1902)] u. a. ist in sehr verdünnter Lösung, von z. B. 1 Grammatom Zn und 10 Mol $NaOH$ in 100 Litern, das Natriumzinkat völlig hydrolytisch gespalten und das Zinkhydrat nur noch kolloïdal in Lösung, während aus stark alkalischer Lösung mit z. B. 1 Grammatom Zn und 6 Mol $NaOH$ in 1 Liter das Salz $Zn\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}$, $3\,H_2O$ kristallisiert [F. FOERSTER und O. GÜNTHER, Zeitschr. Elektroch. 6, 302 (1899)].

das qdm Oberfläche der Kupferoxydplatte bis zu 1,0 Ampere in regelmäßigem Betriebe zu liefern. Da man in der Dimensionierung der Zinkplatten unbeschränkt ist, hängt die einem Element zu entnehmende Strommenge von der Menge in den Kupferoxydplatten vorhandener, reduzierbarer Substanz ab; diese bestimmt die Kapazität des Elementes. Dasselbe wird mit einseitig 1 qdm großer Kupferoxydplatte, also für höchstens 2 Ampere, und zu 40 bis 50 Amperestunden, bis zu 8 qdm positiver Platte, also für höchstens 16 Ampere, und zu 350 bis 400 Amperestunden hergestellt. Die Klemmenspannung des Elements beträgt, wenn der anfänglich erhebliche Abfall seiner EMK sich vollzogen hat, bis gegen Ende der Entladung 0,85 bis 0,7 Volt. Es bildet eine sehr wertvolle Elektrizitätsquelle namentlich für solche Laboratorien, welche keine Gelegenheit haben, Strom von Dynamomaschinen zu erhalten. Es kommt hier noch dazu, daß die im Lauf der Arbeit in poröses Kupfer umgewandelte positive Platte leicht wieder regeneriert wird, wenn man sie nach dem Abspülen einige Stunden auf 120° bis 150° an der Luft erwärmt; es wird im Kupronelement also nur Zink und Alkali, und daneben — wenn man so will — Luftsauerstoff als Depolarisator verbraucht.

Ein anderes Element mit festem Depolarisator ist das Leclanché-Element. Ein amalgamierter Zinkstab steht in 10prozentiger Salmiaklösung in einem Glasgefäß, in welchem eine mit einem zusammengepreßten Gemenge von Braunstein und Kohle angefüllte, eine Kohlenplatte als Elektrode führende Zelle aus porösem Ton steht. Hierbei wirkt also Mangansuperoxyd als Depolarisator. Die bei seiner Betätigung in den Elektrolyten entsendeten OH' gelangen gegenüber $NH_4^{\cdot}$, es entsteht dann in der Lösung das Gleichgewicht $NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$. Die von der Zinkelektrode herkommenden $Zn^{\cdot\cdot}$ finden zwei Cl' vor, denen gegenüber vorher das von den OH' beschlagnahmte $NH_4^{\cdot}$ sich befand; das Zinkchlorid setzt sich dann mit Ammoniak ins Gleichgewicht unter Bildung der gelegentlichaus der Lösung des Leclanché-Elementes kristallisiert erhaltenen Verbindung $Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightleftarrows ZnCl_2 + 2\,NH_3$.

Die elektromotorische Kraft des Elementes ist 1,4 bis 1,5 Volt. Sie erleidet, sobald bei den üblichen Typen desselben auch nur eine Stromentnahme von etwa 0,1 Ampere für kurze Zeit stattgefunden hat, eine erhebliche Verringerung. Es liegt dies wohl daran, daß die Anordnung der Anode den an ihr entstehenden OH' nur langsam in den übrigen Elektrolyten abzudiffundieren erlaubt; und eine größere OH'-Konzentration vermindert ja, wie oben ausgeführt, sehr erheblich das Potential von Superoxydelektroden. Aus diesem Grunde haben Leclanché-Elemente nur da Anwendung gefunden, wo ganz schwache Ströme gebraucht werden; eine wichtige Rolle spielen sie wegen der bei solcher Benutzung guten Konstanz ihrer EMK, und weil sie sehr lange gebrauchsfertig bleiben, vielfach in der elektrischen Meßtechnik.

So wertvoll nun auch in früherer Zeit die Benutzung galvanischer Elemente zur Stromerzeugung war und in besonderen Fällen noch ist, so kann sie doch bisher für technische Stromerzeugung in großem Maße nicht in Frage kommen. Ein galvanisches Element, welches mehr als 2,5 bis 3,0 Volt liefert, ist nur unter besonderen Umständen zu finden, und die hierfür erforderlichen Kombinationen:

Zink / Natronlauge / konzentrierte HNO_3 / Kohle

Magnesium / Magnesiumsulfat / Kobaltisulfat / Platin

zeigen schon, daß Elemente von solcher EMK nur ein theoretisches Interesse zur Zeit beanspruchen.

In den praktisch benutzten, oben angeführten Elementen ist es die Verbrennung des Zinks, zum Teil mit Hilfe von Sauerstoff in recht teurer Form, welche den Strom liefert. Die elektrische Energie, welche auf solche Weise gewonnen wird, hat daher einen sehr hohen Preis, und die heutige Elektrotechnik und die technische Elektrochemie wäre niemals möglich gewesen, wenn nicht an

Stelle der durch die freie Energie teurer chemischer Elemente und Verbindungen betriebenen galvanischen Ketten die Dynamomaschine getreten wäre, welche sehr viel billigere mechanische Energie in elektrische verwandelt. Da aber jene zum größten Teil gerade aus der chemischen Energie der billigen Brennstoffe gewonnen wird, würde die Sachlage eine andere werden, wenn es gelänge, die oben erörterte Idee des Brennstoffelementes oder des Wasserstoffelementes in einer technisch brauchbaren Gestalt zu verwirklichen[1]).

11. Sekundär-Elemente, Akkumulatoren.

a) Allgemeines.

Wenn zurzeit für die Stromerzeugung galvanische Elemente eine nur untergeordnete Bedeutung besitzen, so sind sie von großer Wichtigkeit geworden bei der Lösung des Problems, elektrische Energie aufzuspeichern, um sie zu beliebiger Zeit und an beliebigem Ort zu verwenden. In der Tat ist die Umwandlung elektrischer Energie in chemische und deren Rückverwandlung in jene der für die Lösung dieses Problems gegebene Weg. Galvanische Elemente, welche hierfür geeignet sind, nennt man Akkumulatoren oder Sekundär-Elemente, weil sie ihre Fähigkeit, als galvanische Elemente zu wirken, sekundär dadurch immer wieder erlangen, daß man ihnen Strom zuführt.

Eine galvanische Zelle wird also zum Akkumulator, wenn sie durch Wiederzuführung der ihr entnommenen elektrischen Energie, durch Ladung mittels eines dem entnommenen entgegengerichteten Stromes, wieder in ihren Anfangszustand zurückgeführt werden kann, von welchem aus sie wiederum elektrische Energie durch Entladung liefern kann usf. Je genauer abgegebene und wieder zuzuführende Energie einander gleich sind, je vollkommener „umkehrbar" eine galvanische Zelle arbeitet und auf die Dauer bleibt, dadurch, daß sie sich selbst während dieser Vorgänge nicht ändert, ein um so besserer Akkumulator ist sie.

Umkehrbar sind sehr viele galvanische Elemente. Daß man das Daniellsche Element als solches sich vorstellen kann, wurde schon erwähnt; auch das Chromsäureelement erscheint, wenn durch ein Diaphragma die Zinklösung von der Chromsäure getrennt wäre und in diese eine Platinelektrode tauchte, theoretisch als umkehrbar. Denn bei Stromzufuhr würde, wenn man das Zink zur Kathode, das Platin zur Anode machte, vom Strome dort Zink niedergeschlagen, hier Chromisulfat zu Chromsäure oxydiert werden können. Derartige Rückwandlungen sind nun zwar denkbar, aber in glatter, störungsfreier Form darum noch lange nicht zu verwirklichen. Insbesondere ist es nicht möglich, zwei leitend miteinander verbundene, etwa durch ein Tondiaphragma geschiedene Flüssigkeiten dauernd voneinander getrennt zu halten. Vermischen diese sich aber von selbst, so ist es unter keinen Umständen mehr möglich, ein Element durch Zufuhr der ihm entnommenen elektrischen Energie wieder ganz in den alten Zustand zurückzuführen.

Daher können solche Elemente, welche zwar theoretisch vollkommen umkehrbar sind, aber zweierlei Elektrolyte enthalten, niemals auch praktisch sich auf die Dauer als umkehrbar betätigen. Es ist vielmehr die erste an einen Akkumulator zu stellende Bedingung, daß er nur einen Elektrolyten enthalte. Damit scheiden alle Elemente vom Typus des Daniellschen sowie solche mit flüssigen Depolarisatoren als Sekundär-Elemente aus, und es bleiben hierfür nur solche übrig, welche Metalle als Lösungselektroden und feste Depolarisatoren an der positiven Elektrode enthalten.

---

[1]) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. Elektroch. 1, 81, 122 (1894).

b) Der Kupfer-Zinksammler.

In dieser Hinsicht könnte zunächst das Kupron-Element wohl auch als Akkumulator in Frage kommen, wenn bei der Ladung das während der Entladung gelöste Zink bzw. reduzierte Kupfer wieder niedergeschlagen, bzw. oxydiert werden könnte. In der Tat hat man sich auch außerordentlich bemüht, nach dieser Richtung den „alkalischen Kupfer-Zink-Akkumulator" technisch lebensfähig zu machen[1]), doch sind diese Versuche als gescheitert anzusehen. Die Gründe hierfür liegen darin, daß man beim Laden einerseits das Kupfer nur zu dem in Alkali praktisch unlöslichen Oxydul oxydieren darf, tatsächlich aber die Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd nicht auszuschließen ist. Diese führen Kupfer in Lösung, welches, an die Zinkelektrode gelangend, sich hier niederschlägt und deren Auflösung unter Wasserstoffentwicklung (vgl. S. 118) herbeiführt. Andererseits kann der Strom aus einer Zinklösung in Alkali niemals alles darin enthaltene Zink abscheiden. Je ärmer die Lösung an Zink wird, um so mehr liefert die Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff. Man darf daher nicht von reiner, sondern von bereits Zinkoxyd enthaltender Alkalilauge als Elektrolyten ausgehen; aber auch dann ist die Stromausbeute an Zink keine quantitative, und es wird zur Niederschlagung einer gewissen Zinkmenge wegen der gleichzeitigen H_2-Entwicklung mehr Strom gebraucht, als bei ihrer Auflösung gewonnen wurde, d. h. der Akkumulator hat einen zu geringen Nutzeffekt. Aber dieser wäre noch in Kauf zu nehmen, wenn nicht der Niederschlag des Zinks sehr unregelmäßig erfolgte. Bei der Entladung sinkt mit Zink angereicherte Lösung nach unten, und es geht Zink namentlich da, wo der Gegendruck des Zinkionen am kleinsten ist, also an den oberen Teilen der Elektrode in Lösung, während es gerade an den unteren Teilen bei der Ladung abgeschieden wird. Man hat daher durch Erwärmung von unten her oder durch mechanische Bewegung der Lösung während der Ladung diese Entmischung aufzuheben gesucht, aber auch mit dieser großen Unbequemlichkeit nur einen teilweisen Erfolg erzielt. Die Störungen erwiesen sich als zu große, um das Element bei zahlreichen Entladungen und Wiederladungen lebensfähig zu erhalten.

Diese Erfahrung zeigt, daß die elektrochemischen Vorgänge in einem guten Akkumulator, wenn irgend möglich, gar keine löslichen Stoffe in den Elektrolyten entsenden sollen, sondern daß die Umwandlungsprodukte der stromliefernden, der aktiven Masse der Elektroden, womöglich in den Elektroden verbleiben sollen. Ist dies nicht ganz zu erreichen, so soll doch möglichst wenig Substanz von den Elektroden in Lösung gehen, und die löslichen Bestandteile einer Elektrode sollen die andere nicht beeinflussen.

c) Der Bleisammler.

Ein Akkumulator, in welchem diese letzteren Bedingungen verwirklicht sind, und der hohe technische Bedeutung erlangt hat, ist der Bleisammler[2]).

α) Theorie des Bleisammlers.

In diesem Element stehen als negative Elektroden Platten, welche auf einem massiven Gerüst aus Blei eine Schicht feinverteilten schwammigen Bleis tragen. Ihnen gegenüber als positive Elektroden benutzt man Platten, bei welchen auf

[1]) Zahlreiche Patente, insbesondere von ENTZ, PHILIPPS, WADDELL.

[2]) K. ELBS, Die Akkumulatoren, 3. Aufl. Leipzig 1901, bei JOH. AMB. BARTH. C. HEIM, Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen, 3. Aufl., Leipzig 1899, bei O. LEINER. E. SIEG, Die Akkumulatoren, Handb. d. Elektrotechnik III, 2, Leipzig 1901, bei HIRZEL. P. SCHOOP, Sekundärelemente, Halle, bei W. KNAPP. J. ZACHARIAS, Akkumulatoren, Anfertigung, Verwendung und Betrieb, 2. Aufl., Jena 1901, bei COSTENOBLE. F. DOLEZALEK, Die Theorie des Bleiakkumulators, Halle, 1901, bei W. KNAPP; ferner Handbuch der angewanden physikal. Chemie: F. DOLEZALEK, Akkumulatoren.

einem Bleigerüst eine poröse Schicht von Bleisuperoxyd angebracht ist. Wie derartige Elektroden hergestellt werden, soll weiter unten dargetan werden. Als Elektrolyt, in welchen sie eintauchen, dient Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,14 bis 1,17, d. h. etwa $4\text{-}n\text{-}H_2SO_4$.

Die stromliefernden Vorgänge in einem so hergerichteten Bleisammler sind die folgenden: An der negativen Elektrode folgt das fein verteilte Blei sehr leicht seiner Neigung, $Pb^{\cdot\cdot}$ zu liefern. Dies trifft im Elektrolyten mit SO_4'' zusammen, mit dem es in das Gleichgewicht zu undissoziiertem Bleisulfat tritt: $Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4$. Da nun aber das Bleisulfat ein sehr schwer lösliches Salz ist, kann auch nur eine sehr geringe Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$ in der Lösung vorhanden bleiben. Der allergrößte Teil des entstandenen $Pb^{\cdot\cdot}$ wird alsbald in Gestalt von festem Bleisulfat auf und zwischen dem noch unangegriffenen Blei niedergeschlagen. Die negative Elektrode verwandelt so ihren Bleischwamm bei der Entladung allmählich in festes Bleisulfat.

An der positiven Platte geht, ähnlich wie es oben (S. 132) für Mangansuperoxyd dargetan wurde, Bleisuperoxyd so lange in die Lösung, bis hier der Betrag des Löslichkeitsproduktes $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^4 =$ konst. erreicht ist. Wenn auch in Wasser Bleisuperoxyd kaum merklich löslich ist, so können doch durch die sehr erhebliche Verminderung von $c_{OH'}$ in der Akkumulatorensäure ganz beträchtliche Mengen von vierwertigem Blei in diese übergehen.

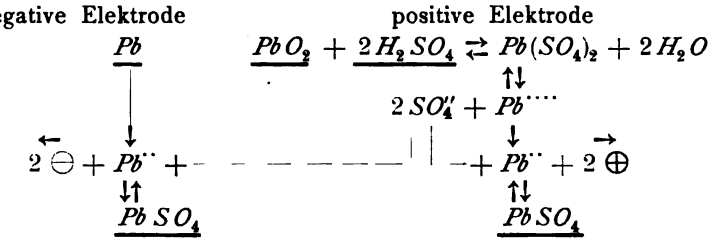
Da sie hier mit SO_4'' zusammentreffen, so werden sie auch mit diesen und dem zugehörigen undissoziiertem Salz in das Gleichgewicht treten: $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' \rightleftarrows Pb(SO_4)_2$. Das Plumbisulfat haben K. Elbs und F. Fischer[1]) durch Elektrolyse kalter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8 an Bleianoden dargestellt. In Berührung mit verdünnterer Schwefelsäure unterliegt dieses Salz in erheblichem Maße der vom Wasser bewirkten Spaltung in freie Säure und Basis, der Hydrolyse: $Pb(SO_4)_2 + 4\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2\,H_2SO_4$, d. h. es scheidet Bleisuperoxyd ab, bis die Lösung nach ihrer $H^{\cdot}$-Konzentration damit gesättigt ist.

Ebensogut wie man sagt, Bleisuperoxyd geht so weit in Lösung, als es die herrschende Schwefelsäurekonzentration erlaubt, könnte man also auch die Auffassung aussprechen, daß Bleisuperoxyd sich in Schwefelsäure zu Plumbisulfat löst, und dessen Konzentration dabei steigt, soweit es die Säurekonzentration erlaubt. Worauf es ankommt, ist allein der Umstand, daß das Bleisuperoxyd mit der dasselbe berührenden Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht setzt und diese dadurch eine gewisse Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aufnimmt. Der in gewöhnlicher Akkumulatorensäure hierfür mögliche Betrag ist kein ganz geringer; er wurde von Elbs[2]) für Säure vom spezifischen Gewicht 1,140 bei 20^0 als 0,6 g $Pb(SO_4)_2$ in 1 Liter entsprechend gefunden.

Die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ haben nun die Neigung, unter Abgabe zweier positiven Ladungen in $Pb^{\cdot\cdot}$ überzugehen, und folgen diesem Streben, sobald jene Ladungen in einen äußeren Schließungskreis abfließen können, die Entladung also von statten geht. Dadurch entstehen wieder $Pb^{\cdot\cdot}$ und geben mit SO_4'' ebenfalls $PbSO_4$, welches, ähnlich wie an der negativen Elektrode, sich auch hier alsbald in den Poren des Bleisuperoxyds niederschlägt. Die zweite SO_4-Gruppe des Plumbisulfats bleibt als SO_4'' in der Lösung; da an der Kathode $1\,PbSO_4$ aus den SO_4'' von $1\,H_2SO_4$ entsteht, gleichzeitig mit $1\,PbSO_4$ an der Anode, so treten die dort von SO_4'' verlassenen $2\,H^{\cdot}$ mit dem an der Anode übrig gebliebenen SO_4'' im Elektrolyten zusammen, wodurch dessen elektrisch neutraler Zustand gewahrt bleibt. Da im ganzen genommen die beiden SO_4'' des Plumbisulfats auf dem Wege der Neutralisation von Schwefelsäure durch Bleisuperoxyd in das Bleisulfat gelangen, wird während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure aus dem Elektrolyten von der aktiven Masse der Elektroden gebunden.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

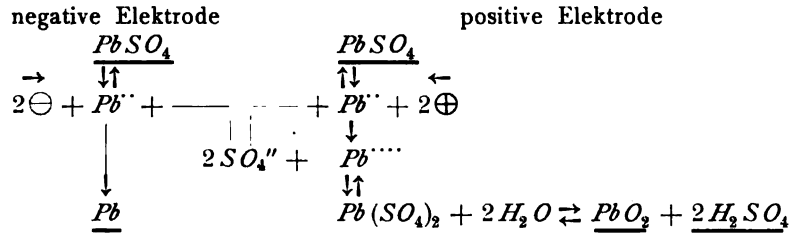
Die eben geschilderten Vorgänge können durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Wird der Akkumulator, nachdem infolge von Stromabgabe eine gewisse Menge Bleisulfat in seinen Elektroden niedergeschlagen ist, wieder geladen, d. h. ihm in der Richtung, welche der des Entladestroms entgegengesetzt ist, Strom zugeführt, also sein positiver Pol mit dem positiven einer geeigneten Stromquelle von höherer EMK verbunden, und sein negativer mit deren negativem, so tritt die Umkehrung jener Vorgänge ein. An und in der negativen Elektrode befindet sich eine gesättigte, wenn auch sehr verdünnte Bleisulfatlösung. Ihre Kationen werden entladen zu metallischem Blei, und aus dem in der Elektrode äußerst fein verteilten Niederschlage von Bleisulfat sättigt sich die Lösung immer sofort wieder mit diesem Salze. Die frei werdenden SO_4'' wandern mit dem am Blei eintretenden negativen Strome nach der Superoxydelektrode zu.

An dieser führt der Strom die aus dem Bleisulfat stammenden Pb'' in Pb'''' über. Die Konzentration des vierwertigen Bleis wird in der Umgebung der Anode so lange wachsen, bis die hier vorhandene Säure mit Bleidisulfat gesättigt ist. Würde sie darüber hinaussteigen, so enthielte die Säure mehr Bleidisulfat als mit ihrem Wassergehalt verträglich wäre; dieses müßte also alsbald zerfallen unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Es wird also der ladende Strom an der Anode, sobald er hier die Lösung mit Pb'''' gesättigt hat, Bleisuperoxyd niederschlagen. Aus dem vorher vorhandenen Bleisulfat bleibt aber SO_4'' in der Lösung. Beim Entstehen von $Pb(OH)_4$ bzw. PbO_2 werden $4H'$ des Wassers von ihren OH' verlassen, sie geben mit jenem, sowie dem von der Kathode zuwandernden SO_4'' Schwefelsäure, und damit ist der vor der Entladung im Sammler vorhandene Zustand vollkommen wiederhergestellt: An der negativen Elektrode ist das Blei, an der positiven das Bleisuperoxyd zurückgebildet, und die beiden dem Elektrolyten vorher auf je ein verschwindendes Pb und PbO_2 entzogenen Molekeln Schwefelsäure hat er wiedererhalten.

Die Vorgänge bei der Ladung können durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die hier wiedergegebene Auffassung[1]), welche sich sehr nahe an die von Le Blanc[2]) aufgestellte anlehnt, entspricht dem gesamten tatsächlichen Verhalten des Bleisammlers.

[1]) Andere Auffassungen s. C. Liebenow, Zeitschr. Elekroch. 2, 420 und 653 (1895); W. Löb, ebenda 2, 495 (1895). Vgl. auch die Diskussion zwischen K. Elbs und W. Nernst, Zeitschr. Elektroch. 3, 70 (1896); sowie ebenda 6, 46 u. ff. (1899).

[2]) Lehrbuch der Elektroch., 1. Aufl. (1896) 2. Anhang; vgl. auch Zeitschr. Elektroch. 6, 48 und W. Ostwald, ebenda, S. 51.

Man kann die Summe aller hier erörterten chemischen Einzelvorgänge zusammenfassen in die Gleichung:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2\oplus + 2\ominus \quad .$$

Dieser Prozeß liefert im Akkumulator, welcher mit Schwefelsäure von spezifischem Gewicht 1,17 beschickt ist, eine Spannung von 2,0 Volt. Man kann nun den gleichen Vorgang auch im Kalorimeter verlaufen lassen, wobei man freilich, um exakte Resultate zu erhalten, mit viel verdünnterer Schwefelsäure arbeitet. Man findet dann die Wärmetönung obigen Vorganges zu 87000 cal. Der Akkumulator hat nun den großen Vorzug, in seiner elektromotorischen Kraft von der Temperatur nur sehr wenig abhängig zu sein, sein Temperaturkoeffizient ist von der Größenordnung 10^{-6} Volt für 1^0.[1]) Für ein derartiges Element dürfen wir nun die EMK nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des sich in ihm abspielenden Vorganges berechnen, und diese ergibt hier die Spannung von 1,885 Volt, während der Versuch für einen Akkumulator, welcher mit der bei obiger thermo-chemischen Messung benutzten, sehr verdünnten Schwefelsäure gefüllt ist, eine EMK von 1,900 Volt ergibt. Damit ist eine wichtige Bestätigung dafür erbracht, daß in der Tat der durch obige Gleichung wiedergegebene Gesamtvorgang die Quelle der elektromotorischen Kraft des Akkumulators ist.

Aus den oben gegebenen Darstellungen folgt, daß während der Entladung Schwefelsäure verbraucht wird, ihr spezifisches Gewicht also sinken muß, während der Ladung dagegen das Umgekehrte stattfindet. Man hat daher, indem man auf eine bestimmte Menge aktiver Masse stets das gleiche Volumen Schwefelsäure benutzt, das Aräometer angewendet, um den jeweiligen Grad der Entladung bzw. Ladung zu erkennen.

Andererseits ergibt sich aber aus dem Umstande, daß der Akkumulator bei seinem Arbeiten Schwefelsäure verbraucht, die Forderung, daß die Menge Schwefelsäure, mit der er beschickt wird, nicht unter ein gewisses Minimum herabgehen darf, damit auch im entladenen Element noch gut leitende Säure vorhanden ist. Man braucht daher auf 1 Amp/Std. Kapazität mindestens 25 ccm Akkumulatorensäure, meistens aber erheblich mehr.

Weiter ergeben sich aus der Theorie wichtige Folgerungen für die Abhängigkeit der EMK des Akkumulators von der Säurekonzentration. Für diese hat F. STREINTZ empirisch die Beziehung:

$$\text{EMK} = 1{,}850 + 0{,}917\ (S - S_0)$$

entwickelt[1]), worin S das spezifische Gewicht der Säure, S_0 das des Wassers bei gleicher Temperatur bedeutet. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators steigt also mit zunchmender Säurekonzentration, und zwar sind beide Elektrodenpotentiale im gleichen Sinne, wenn auch nicht in gleichem Maße, hieran beteiligt[2]). Man sieht, daß dies der Fall sein muß, denn für das Bleisulfat beträgt das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{\cdot\cdot}} \times c_{SO_4''} = \text{konst.}$, d. h. je größer die Konzentration wässeriger Schwefelsäure ist[3]), um so kleiner muß in ihr die der Blei-Ionen, um so höher also das Bleipotential sein. Andererseits ist das Potential des Bleisuperoxyds gegeben (S. 132) durch die Formel:

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{2} \log \frac{K\,(c_{H^{\cdot}})^4}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$$

hängt also stark von der $H^{\cdot}$-Konzentration ab und wird, wenn die Säurekonzentra-

[1]) F. STREINTZ, Wied. Ann. 46, 499 (1892). F. DOLEZALEK, Zeitschr. Elektroch. 6, 517 (1900).

[2]) S. a. F. DOLEZALEK. Zeitschr. Elektroch. 5, 533 (1899).

[3]) Dies gilt nur für Säurelösungen in denen das Wasser überwiegt. Die Tatsache, daß in konzentrierter Schwefelsäure Bleisulfat löslicher ist, als in verdünnter wässeriger Säure, hat hiermit nichts zu tun, da die reine Schwefelsäure für Bleisulfat ein eigenes Lösungsvermögen aufweist.

tion größer wird, steigen müssen, und zwar offenbar erheblicher als das Potential der Bleiplatte.

Das Verhalten der Spannung eines arbeitenden Akkumulators verfolgt man gewöhnlich durch Messung der Klemmenspannung mittels des Voltmeters. Diese ist, wie wir oben (S. 8 u. 70) sahen, während der Entladung $= E - JW$, während der Ladung $= E + JW$, wo E die EMK des Elements, bzw. die Gegenspannung bei der Ladung, J die Entlade- bzw. Ladestromstärke und W den inneren Widerstand des Akkumulators bedeutet. Da ja Bleisuperoxyd gut leitet, und ferner die etwa 20prozentige Schwefelsäure, wie sie im Akkumulator vorliegt, ein ausgezeichneter Leiter ist, gelingt es, durch Verminderung der Elektrodenentfernung und durch Vergrößerung von deren Oberfläche, den inneren Widerstand (dessen Betrag übrigens während der Entladung ein wenig zunimmt[1]) bei den für größere Stromstärken eingerichteten Zellen auf etwa 0,01 bis 0,0001 Ohm zu vermindern. Es muß daher J groß sein, soll zwischen den Werten von W und der Klemmenspannung ein erheblicher Unterschied bestehen, bei mäßigen Stromstärken wird dieser Unterschied so gering sein, daß in erster Annäherung die Werte der EMK oder der beim Laden vorhandenen Gegenspannung mittels der Klemmenspannung gemessen werden können.

Da nun, wie gezeigt, während der Entladung des Akkumulators die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt und während der Ladung ansteigt, und ferner seine EMK von der Säurekonzentration abhängt, so wird während der Entladung die EMK sinken und die Gegenspannung während der Ladung steigen. Der Verlauf beider Größen wird bei Benutzung nicht allzu hoher Stromstärken ziemlich genau im Verlauf der Klemmenspannung zum Ausdruck kommen.

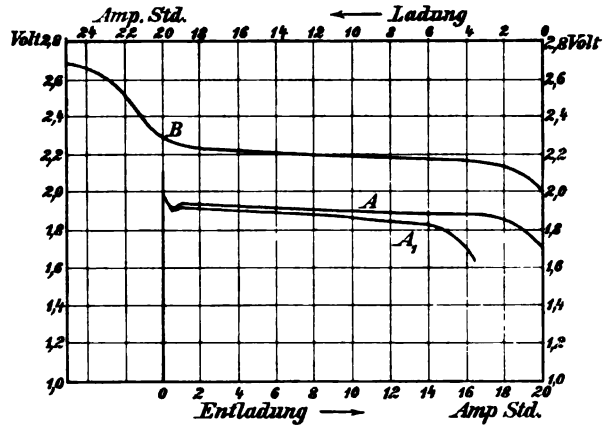


Fig. 47.

Entlädt man einen Akkumulator mit konstanter Stromstärke, so verläuft die Klemmenspannung im Sinne der Kurve A in nebenstehender Zeichnung (Fig. 47), in welcher die Spannung als Ordinate, die entnommene Strommenge in Amperestunden als Abszisse eingetragen sind. Ladet man nach einer bestimmten Stromentnahme den Akkumulator wieder mit derselben Stromstärke, so sollte man aus der Umkehrbarkeit des Akkumulators schließen, daß nun die Klemmenspannung sehr angenähert die Entladekurve zurückverliefe, und die Ladekurve nur um den kleinen Betrag von $2\,JW$ über jener läge. Tatsächlich verläuft, wenn wir in unserer Zeichnung für die Ladung die Strommenge von rechts nach links zählen, die Spannungskurve derjenigen der Entladung annähernd parallel (Kurve B in Fig. 47), aber die Entfernung beider ist sehr viel größer als nach dem inneren Widerstande und der Stromstärke zu erwarten wäre. Letztere betrug bei der Aufnahme der Kurven A und B stets 1 Ampere. Um dem Abstand beider Kurven von etwa 0,3 Volt zu entsprechen, müßte $W = 0{,}15$ Ohm sein, während tatsächlich etwa nur $^1/_{10}$ dieses Betrages vorliegt. Der Grund dieser Abweichung liegt in folgendem: Die die Elektroden des Akkumulators bedeckenden strom-

[1]) E. Haagn, Zeitschr. Elektroch. 3, 470 (1897); F. Dolezalek und R. Gahl, ebenda 7, 429 u. 437 (1901).

liefernden Massen sind porös und die Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure vollziehen sich in der die Poren erfüllenden Säure, sie werden also in den positiven Elektroden stärker sein, als den durch das Aräometer angezeigten Änderungen des spezifischen Gewichtes des gesamten Elektrolyten entspricht, da der Ausgleich der zwischen dem Poreninhalt und der äußeren Säure entstandenen Konzentrationsunterschiede nur durch Diffusion, also nur sehr langsam, erfolgen kann. Es wird daher die EMK eines in der Entladung begriffenen Akkumulators kleiner sein, als man nach der jeweiligen Konzentration der äußeren Schwefelsäure erwarten sollte, und ebenso während der Ladung höher liegen, als es der Zunahme der Konzentration der äußeren Schwefelsäure entspricht. Diese Unterschiede werden um so mehr hervortreten, je schneller in einer gegebenen Menge der aktiven Massen Schwefelsäure verbraucht oder erzeugt wird, je höher die Stromdichte ist, mit welcher Entladung oder Ladung vor sich gehen. Bei den gewöhnlich benutzten Stromdichten von 0,005 bis 0,010 Amp/qcm liegt die Klemmenspannung während des größten Teils der Entladung bei 1,94 bis 1,88 Volt, der Ladung bei 2,1 bis 2,2 Volt. Bei fast unendlich kleiner Stromstärke würde dagegen der Akkumulator sich streng umkehrbar betätigen, während er bei den im praktischen Gebrauch erforderlichen Stromstärken dies nicht tun kann.

Die Strommenge, also die Amperestunden, welche ein Bleisammler aufzunehmen und zu liefern vermag, seine Kapazität, hängt ab von der Menge der für die stromliefernden Vorgänge befähigten aktiven Masse. Da für jene die Gegenwart von Schwefelsäure notwendig ist, so wird die Bedingung zur genannten Befähigung der aktiven Masse darin liegen, daß diese auch mit Schwefelsäure in Berührung kommt.

Da nun, zumal an tieferliegenden Teilen der aktiven Masse, während der Entladung schwer eine genügende Nachlieferung der verbrauchten Schwefelsäure erfolgen kann, werden stets nicht unerhebliche Teile des Bleischwammes bzw. Bleisuperoxyds für die Kapazität außer Betracht bleiben[1]). Je schneller aber die Schwefelsäure durch hohe Entladestromdichte im Innern der Masse verbraucht wird, um so mehr wird aktive Masse von nachdiffundierender Säure unerreicht bleiben, um so kleiner wird die Kapazität erscheinen[2]). Daher werden für jeden Akkumulator von den liefernden Firmen verschiedene Kapazitäten für verschiedene Entladezeiten, d. h. also verschiedene Entladestromstärken angegeben. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Für einen Akkumulator mit gepasteter Superoxydelektrode (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit . .	3	5	7	10	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	12	8	6	4,8	Ampere,
die Kapazität	36	40	42	48	Amp/Std.

Für einen Akkumulator mit Großoberflächenanoden (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit . .	1	2	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	37	22	Ampere,
die Kapazität	37	44	Amp/Std.

Bei höherer Stromstärke wird also die Entladungsspannungskurve eher nach unten biegen als bei niederer Stromstärke; in Figur 47 bezieht sich A_1 auf eine doppelt so große Stromstärke als A.

Im Falle, daß ein Akkumulator bei größerer Stromstärke nicht seine volle Kapazität entfaltet hat, kann er sich „erholen", d. h. nach einiger Ruhe ist wieder Schwefelsäure an die noch unbenutzten inneren Teile der aktiven Masse herandiffundiert, und diese kann nun, zumal mit kleinerer Stromstärke, noch weiter Entladestrom liefern.

Der Akkumulator ist für eine gegebene Stromstärke als völlig entladen anzusehen, wenn er etwa 10 % seiner anfänglichen Entladespannung verloren hat.

[1]) Vgl. F. Dolezalek, Wied. Ann. 65, 894 (1898).
[2]) Vgl. C. Liebenow, Zeitschr. Elektroch. 3, 71 (1896).

Dann beginnt die Spannung sehr schnell abzufallen, ein Zeichen, daß aktive Masse nur noch in sehr kleiner Menge an den von der Schwefelsäure genügend bespülten Stellen der Elektroden zur Verfügung steht. Ein, namentlich häufiges Entladen über diesen Punkt hinaus ist für den Akkumulator bedenklich, weil es für seine gute Wirksamkeit wichtig ist, daß das in seinen Elektroden abgelagerte, nicht leitende Bleisulfat nach allen Richtungen noch von feinen Adern leitender aktiven Masse durchzogen bleibt.

Läßt man einen so weit entladenen Akkumulator längere Zeit in diesem Zustande stehen, so geht allmählich das vorher feinpulverige Bleisulfat in Krusten gröberer Kristalle über, welche nun auch die noch vorhandene aktive Masse überziehen und von der Schwefelsäure abschließen. In solchen Fällen bietet der Akkumulator bei beginnender Ladung oft einen sehr erheblichen Widerstand, der erst durchbrochen werden muß, ehe normale Ladungsbedingungen eintreten. Man beginnt die Ladung daher stets möglichst bald nach vollendeter Entladung.

Würde die Ladung mit einer Stromausbeute von 100 % durchweg verlaufen, so würde es genügen, gerade genau die vorher entnommene Strommenge dem Akkumulator wieder zuzuführen, um ihm diese genau wieder entziehen zu können usf. Obwohl nun allerdings während des weitaus größten Teiles der Ladung diese ganz ohne Nebenreaktionen verläuft, so beginnt doch im letzten Stadium, wenn das Bleisulfat nicht mehr ausreicht, um dauernd genügende $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration an den Elektroden aufrecht zu erhalten, Gasentwicklung an beiden Elektroden einzusetzen, indem jetzt nicht mehr allein Bleisulfat, sondern auch Schwefelsäure elektrolysiert wird. Man muß daher, um das bei der Entladung entstandene Bleisulfat völlig wieder in aktive Masse zu verwandeln, stets etwas mehr Strom dem Akkumulator zuführen, als man ihm entnommen hat. Man rechnet, daß man 94 bis 96 % der beim Laden aufgewendeten Strommenge wiedergewinnt, soviel also der Nutzeffekt in bezug auf Strommenge, d. h. Amperestunden, beträgt.

Um im letzten Stadium der Ladung an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff zu entwickeln, bedarf es noch besonderer Arbeit. Daher steigt jetzt, wie in der obigen Figur die Ladekurve *B* anzeigt, die Ladespannung schnell an auf 2,5 bis 2,7 Volt, einen Wert, auf dem sie verharren würde, wenn man den gasenden Akkumulator lange weiter lüde.

Vergleicht man die von der Ladekurve und den zugehörigen Koordinaten umgrenzte Fläche mit der von der Entladekurve abgeschlossenen, so ergibt das Verhältnis beider Flächen den Nutzeffekt des Akkumulators in bezug auf Spannung, bzw., wenn die Abszissen Amperestunden bedeuten, in bezug auf Energie. Letzterer Nutzeffekt beträgt bei normalem Betriebe des Akkumulators etwa 78 bis 82 %. Aus dem oben Gesagten erhellt aber, daß eine Steigerung dieses Betrages kaum angängig ist, da der Verlust wesentlich durch die poröse Struktur der aktiven Masse bedingt ist, und diese kaum in anderem Zustande anzuwenden sein dürfte.

Außer auf günstigen Nutzeffekt hat man beim Akkumulator darauf zu sehen, daß er eine ihm anvertraute Ladung möglichst lange unverändert behält. Um alle unbeabsichtigten Entladungen durch Neben- und Erdschlüsse zu vermeiden, stellt man ihn gut isoliert auf. Aber auch, wenn dieser Bedingung bestens entsprochen ist, verliert der geladene Akkumulator langsam seine Kapazität, so daß z. B. ein nach voraufgegangener Ladung wochenlang unbenutzt gebliebener Akkumulator vor dem Gebrauch einer neuen Ladung bedarf. Der Grund hierfür liegt darin, daß Bleischwamm von selbst schon aus Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und dabei in Bleisulfat übergeht, eine negative Platte also dadurch sich selbst entlädt, ohne Strom abzugeben. Dieser Vorgang kann sehr befördert werden, wenn die Schwefelsäure durch Metalle, welche elektronegativer als Blei sind, wie Arsen, Kupfer, Gold, Platin, und auf diesem als Schwammteilchen niedergeschlagen werden, verunreinigt ist. Deshalb darf

neue Akkumulatorensäure keine Spur eines Niederschlages mit Schwefelwasserstoff geben.

Auch die positive Platte vermag sich selbst zu entladen; denn sie entsendet stets kleine Mengen von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in den Elektrolyten[1]), welche an das Blei der negativen Platte diffundierend, hier im Sinne der Gleichung $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4 + Pb = 2\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,SO_4''$ verbraucht werden und so eine dauernde Nachlieferung, also Verbrauch von Bleisuperoxyd an der Anode, bedingen. Ganz ähnlich ist folgender, im ruhenden Akkumulator die Kapazität der positiven Platte vermindernde Vorgang. Diese enthält stets metallisches Blei als Kern. Es kann nun nicht fehlen, daß dieses neben Bleisuperoxyd stellenweise gegen Schwefelsäure bloßliegt. Dann handelt es sich an solchen Stellen um in sich kurz geschlossene kleine Akkumulatoren, in welchen beide Teile in Bleisulfat übergehen. So vergrößert sich freilich die für spätere Ladungen in Betracht kommende aktive Masse der positiven Platte, aber zunächst vermindert sich die für die Stromabgabe des Akkumulators maßgebende Menge von Bleisuperoxyd. Dieser Prozeß wird durch einen kleinen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetersäure oder an Salzsäure befördert, deshalb dürfen auch diese nicht anwesend sein. Wenn also Selbstentladungen des Bleisammlers nie ganz ausbleiben, so liegt dies daran, daß die Forderung, nach welcher die beiden aktiven Massen im Elektrolyten sich nicht von selbst lösen sollen, auch für reinste Schwefelsäure doch nur annähernd erfüllt ist.

Bezüglich der Reinheit der Akkumulatorensäure wird neben den schon erwähnten Forderungen noch verlangt, daß sie niemals so viel Eisen enthalten darf, daß dieses Metall durch Ammoniak nachweisbar wäre, d. h. nicht über 0,008 % Eisen[2]). Bei Anwesenheit von Eisen im Elektrolyten wird nämlich bei der Ladung an der Anode Strom zur Bildung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus $Fe^{\cdot\cdot}$, an der Kathode zum umgekehrten Vorgange verbraucht. Da diese sich gegenseitig rückgängig machenden Vorgänge unausgesetzt stattfinden, können schon kleine, über dem angegebenen Mindestmaß liegende Eisenmengen so viel Strom von der Bildung von Pb und PbO_2 ablenken, daß diese Stromverluste sehr merklich werden. Ähnlich liegt es mit anderen, in mehreren Oxydationsstufen auftretenden Metallen, wie z. B. Mangan[3]).

Eine teilweise Selbstentladung der Platten kann endlich auch eintreten, wenn sie mit ihrem unteren Teil in konzentriertere Schwefelsäure tauchen als mit ihrem oberen. In diesem Falle stellt ja jede Elektrode eine in sich kurz geschlossene Konzentrationskette vor, durch deren Entladung etwa eine Superoxydplatte in ihrem unteren Teile in $PbSO_4$ überginge, während am oberen Ende etwa vorhandenes $PbSO_4$ in $Pb(SO_4)_2$ bzw. PbO_2 überginge; durch solche Vorgänge würde die Verteilung der aktiven Masse über die Elektrode ungleichförmig. Da nun bei der Ladung eines Akkumulators schwere Lauge an den Platten nach unten sinkt, und bei der Entladung leichte Lösung nach oben steigt, kann eine Entmischung der gedachten Art im Laufe des Gebrauches des Akkumulators eintreten. Man begegnet diesem Übelstande dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine Batterie kräftig überladet. Die starke Gasentwicklung mischt dann den Elektrolyten gründlich durch.

Auf der anderen Seite hat dieses Verfahren den Zweck, die bei langem Gebrauch des Akkumulators leicht in der aktiven Masse etwa zurückgebliebenen kleinen Mengen von Bleisulfat zu beseitigen, deren allmähliche Anhäufung dazu führen könnte, daß schwer angreifbares Bleisulfat im Innern der Platten aktive Masse abschließt, die Kapazität solcher „sulfatierten" Platten also vermindert ist.

---

[1]) K. Elbs fand (a. a. O.), daß im ruhenden Akkumulator 0,17 g Bleidisulfat im Liter vorhanden waren.

[2]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

[3]) G. v. Knorre, Zeitschr. Elektroch. 3, 362 (1896).

β) Technische Herstellung des Bleisammlers.

Einen Bleisammler hat zuerst der Franzose GASTON PLANTÉ hergestellt. Als Ergebnis langer, mühevoller Arbeiten zeigte er, daß zwei einander gegenüber in verdünnte Schwefelsäure eintauchende Bleibleche durch einen häufig in seiner Richtung wechselnden elektrischen Strom sich allmählich mit einer reichlichen Schicht schwammigen bzw. leicht in Bleisuperoxyd übergehenden Bleis überziehen ließen und dann gestatteten, größere Elektrizitätsmengen auf ihnen aufzuspeichern. Bei diesem Verfahren wird das Bleiblech, welches die Anode bildet, zunächst mit einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd überzogen. Wird dann durch Wendung des Stromes, während inzwischen das andere Bleiblech einen Superoxydüberzug erhält, das PbO_2 des ersten zu Blei reduziert, so ist die Oberfläche ein wenig gelockert und kann, wieder vom positiven Strome getroffen, nunmehr etwas mehr Bleisuperoxyd bilden als vorher usf., bis schließlich die Auflockerung beider Bleibleche so weit fortgeschritten ist, daß sie die für eine erhebliche Kapazität genügende Menge aktiver Masse, d. h. leicht und schnell reagierenden Bleis bzw. Bleisuperoxyds besitzen.

Dieses Verfahren war viel zu zeitraubend, um technisch anwendbar zu sein. Seine hohe praktische Bedeutung entfaltete der Bleisammler erst, als einerseits FAURE, andererseits VOLCKMAR zu etwa gleicher Zeit die Herstellung der gepasteten Masseplatte erfanden. Das hierdurch gegebene Verfahren beruht darauf, daß ein Gemenge von Bleioxyd oder Mennige mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 (FAURE) oder ein solches von feinem Bleistaub und Schwefelsäure (VOLCKMAR) unter Bildung von Bleisulfat zu einem Zement erhärtet. Wird dieser auf einer zu seiner Festhaltung geeignet gestalteten, gerieften oder mit Gitterwerk versehenen massiven Bleiplatte erzeugt, und werden solche Platten in Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,1 bis 1,2 einander gegenübergehängt und einem elektrolysierenden Strome ausgesetzt, so wird auf der vom negativen Strome getroffenen das Bleisulfat zu Bleischwamm, auf der entgegengesetzten zu Bleisuperoxyd „formiert".

Auf dieser Grundlage hat sich eine mächtige Industrie entwickelt, welcher es auch allmählich gelungen ist, die große Vorsicht, mit denen die älteren gepasteten Sammler zu behandeln waren, auf ein bequemes Maß herabzusetzen, und die mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, welche beim Gebrauch des Sammlers seine Herstellungsweise anfangs mit sich brachte.

Diese Schwierigkeiten bestanden insbesondere darin, daß die auf dem massiven „Bleikern" oder dem „Masseträger" aufgestrichene Paste mit ihrer Unterlage nicht dauernd in genügend festem Zusammenhang blieb. Der Übergang von Bleisulfat in Blei bzw. Bleisuperoxyd bedingt ja notwendigerweise Änderungen in der Raumerfüllung der Masse und zwar in beiden Fällen deren Ausdehnung. Hierdurch kann sich ihr innerer Zusammenhalt sowie der mit dem Träger lockern und zwar um so eher, je schneller und je weniger gleichmäßig die Volumenänderung sich vollzieht.

Ist aber solche Lockerung einmal in erheblichem Maße eingetreten, so gelangen größere Teile der aktiven Masse außer Kontakt mit der Stromzuführung, der Rest muß nun beim Laden oder Entladen die dem Akkumulator zuzuführende oder ihm zu entnehmende Strommenge aufnehmen bzw. abgeben; die Volumenänderungen in der aktiven Masse vollziehen sich immer schneller und ihr Zerfall schreitet rasch weiter. Die abfallenden Teile können nun entweder auf den Boden des Akkumulatorengefäßes fallen oder aber auch sich zwischen die Platten festklemmen, diese leitend verbinden und so zu einem inneren Kurzschluß führen, der den Zerfall des Akkumulators noch weiter befördert. Aber auch ohne daß Teile der Masse abfallen, können zu schnell in ihr sich vollziehende Volumenänderungen das weiche Bleigerüst der Platte verbiegen und so inneren Kurzschluß wenigstens begünstigen.

Diesen Schwierigkeiten hat man in der Einrichtung der Platten auf mannigfache Weise zu begegnen gewußt. Als Material des Trägers dient 5% Antimon enthaltendes Hartblei, aus welchem durch Gießen in auseinanderlegbaren Formen entweder durchbrochene Träger, Gitter (CORRENS und viele andere nach ihm) oft sehr sinnreicher und kunstvoller Konstruktion, oder, im Sinne von FAURE, massive, auf beiden Seiten mit Rinnen versehene Platten hergestellt werden. Sehr eigenartige, mit zahlreichen zahnartigen Erhöhungen versehene Platten mit massivem Kern erzeugten die Pollakschen Akkumulatorenwerke durch ein Walzverfahren.

In die Hohlräume bzw. Vertiefungen dieser Platten wird der Massenbrei eingestrichen. Zu seiner Herstellung werden sehr feinkörniges Bleioxyd oder Mennige, dazu oft höchst feinpulveriges Blei, wie es z. B. beim Zerstäuben eines Strahles flüssigen Bleies mit gespanntem Dampf oder durch Fällen verdünnter Bleilösungen mit Zink entsteht, mit Schwefelsäure angerührt[1]). Die Erfahrung hat die besten Mittel kennen gelehrt, durch welche eine recht gleichförmige und zugleich poröse aber doch feste, also alle ungleichmäßigen Volumenänderungen tunlichst ausschließende Masse herzustellen ist. Genaueres über die Zusammenstellung der gut bewährten Massen wird von der Technik geheim gehalten.

Die fertig gepasteten und dann getrockneten Platten unterliegen nun der Formierung. Der Massenbrei ist in ihnen zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher fest auf den Trägern auf- und anliegt. In diesem Zustande werden die Platten in Schwefelsäure eingesetzt und abwechselnd zu Kathoden und Anoden gemacht, wenn diese Unterscheidung nicht schon von vornherein, wie es oft der Fall ist, durch verschiedene Arten der Träger oder auch der Massen gegeben ist. Man formiert durch Elektrolyse so lange, bis die aktive Masse der negativen Platten ganz in Bleischwamm, die der positiven Platten ganz in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Dabei entsteht der erstere oft so fein verteilt, daß er bei Berührung mit Luft infolge der Gegenwart von Schwefelsäure sich stark erhitzen, sogar die Platte schmelzen kann. Deshalb werden zumal die negativen Platten entweder sorgfältig mit Wasser gewaschen, worauf sie sich an der Luft nur noch langsam oxydieren, oder man entlädt die fertig formierte Batterie zur Stromlieferung in den eigenen Fabrikbetrieb und wäscht erst die entladenen Platten aus. Da man also stets jedenfalls die negativen Platten in oxydierter Form verkauft, werden diese oft vielfach gar nicht formiert, und es wird die Formierung den Abnehmern überlassen, welche hierzu etwa das zehnfache der Kapazität des Akkumulators an Strom aufzuwenden haben, da einerseits die Bleioxyde langsam reduziert werden, andererseits die negativen Platten meist eine erheblich größere Kapazität haben, als den positiven und damit dem Akkumulator erteilt wird.

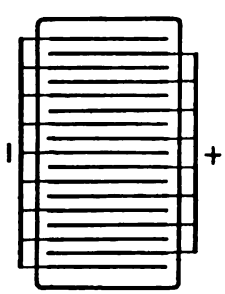


Fig. 48.

Die fertigen Platten werden nun zu mehreren ihresgleichen an Bleileisten, welche zur Plattenebene senkrecht stehen, mit Blei angelötet und so unter sich parallel geschaltet. Zwei solche Systeme negativer und positiver Platten werden nun so ineinander geschoben, daß immer auf eine negative eine positive Platte folgt, und die beiden äußeren Platten negative sind (Figur 48). Es hat dies darin seinen Grund, daß nach der Erfahrung gerade die positive Platte gegen ungleichmäßige Beanspruchung besonders empfindlich ist und die äußersten Platten ja fast nur auf ihrer Innenseite Strom liefern und empfangen. Der Einbau dieses Plattensystems geschieht bei kleineren Akkumulatoren zumeist in Glaskästen, bei Batterien für Fahrzeuge in Hartgummikästen,

[1]) Die Pollakschen Platten wurden mit Bleiweiß, das mit einem Klebemittel angerührt war, gepastet, dann hydraulisch gepreßt, getrocknet und in Sodalösung zunächst zu Bleischwamm elektrolytisch reduziert. Bezüglich anderweiter Zusätze vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 3, 74 u. ff.

daneben kommt auch Zelluloïd, — aus Kampfer und Nitrozellulose, die natürlich keine Salpetersäure an Schwefelsäure abgeben darf —, und Blei in Frage. Die größeren Akkumulatoren, von 500 Amp/Std. Kapazität[1]) an, werden in innen mit Blei ausgeschlagenen Kästen aus dem sehr harzreichen und festen Pitch-pine-Holz hergestellt.

Die Platten werden stets, gut isoliert, mehrere Zentimeter über dem Boden des Gefäßes aufgehängt, damit abfallende Masse zwischen ihnen keinen Kurzschluß bilden kann (Figur 49). Um sie dauernd in der vorgeschriebenen Entfernung voneinander zu halten, werden meist einzelne Glasröhren und Glasstäbe oder Hartgummileisten zwischen die Platten eingeschoben. In Traktionsbatterien werden gewellte und vielfach durchlochte dünne Tafeln aus Hartgummi zwischen die Platten eingeschoben, um das hier durch die Stöße der Fahrzeuge noch beförderte Herausfallen der Masse möglichst hintenan zu halten. Im Gülcherschen Akkumulator, bei dem die aktive Masse auf Gewebe von Bleidraht und Glaswolle aufgetragen ist, sind die Platten mit Glaswolle umwickelt, wodurch dieser für kleinere Stromabnahme, z. B. im Laboratorium, durch seine Leichtigkeit sehr bequeme Akkumulator recht haltbar wird.

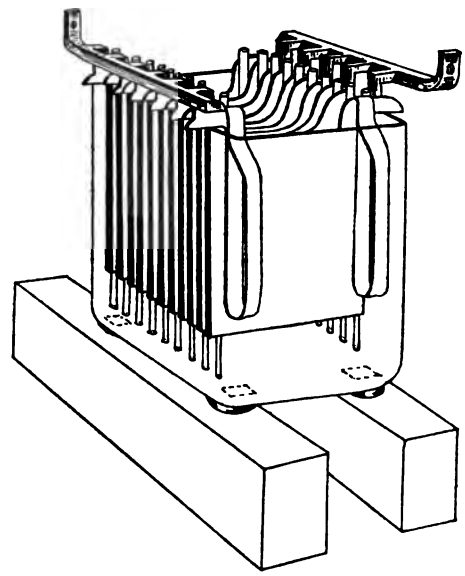


Fig. 49.

Trotz aller dieser Vorkehrungen erfordert die Ladung und Entladung des gepasteten Akkumulators immerhin einige Vorsicht und muß verhältnismäßig langsam vorgenommen werden. Allerdings bestehen in dieser Hinsicht zwischen verschiedenen Akkumulatorentypen erhebliche Unterschiede: je besser gesichert durch die Art der Herstellung der dauernde Zusammenhalt zwischen Träger und Masse ist, um so größere Stromdichten wird man der Plattenoberfläche zumuten dürfen. Es werden Akkumulatoren konstruiert, deren Träger sehr weitmaschige Gitter etwa von der Art eines Fensterkreuzes bilden, deren Platten also nahezu ausschließlich aus aktiver Masse bestehen. Solche „Masseplatten" bedürfen sehr großer Schonung und dürfen mit nicht mehr als einer etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{14}$ ihrer Kapazität entsprechenden Amperezahl beansprucht werden. Auf der anderen Seite sind solche Zellen, dank der geringen Berührungsfläche der positiven Masse mit dem Bleiträger, durch besonders geringe Selbstentladung ausgezeichnet und werden gern dort gebraucht, wo, wie in der Schwachstromtechnik, die Entladung mit sehr schwachen Strömen, also in sehr langer Zeit, erfolgen soll. Bei den gewöhnlichen gepasteten Akkumulatoren wird meist eine Entladezeit von 3 bis 10 Stunden und eine Ladezeit von 4 bis 5 Stunden, d. h. eine Entladung mit einer Stromstärke von $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der Kapazität und eine Ladung mit $^1/_4$ bis $^1/_5$ der Kapazität als die auf die Dauer zulässige Beanspruchung vorgeschrieben.

Diese Beschränkung ist immerhin ein Mangel des gepasteten Akkumulators, welcher in seiner Natur begründet ist. Dazu kommt die Erfahrung, daß manchmal nach einer Reihe von Ladungen und Entladungen die aktive Masse der positiven

[1]) Die Technik liefert Akkumulatoren von einer Kapazität bis zu mehreren Tausend Amp/Std. 1900 hatte die Hagener Akkumulatorenfabrik in Paris einen Sammler von 50000 Amp.-Std. für 8300—5000 Amp. Entladestrom ausgestellt.

Platte auch bei vorsichtiger Behandlung aus den Trägern herausfällt. Der Fehler rührt offenbar daher, daß das Bleisuperoxyd nur auf der Oberfläche des Trägers aufliegt, also nur lose mit ihm zusammenhängt. Im Gegensatz hierzu ist eine nach PLANTÉ erzeugte Schicht von Bleisuperoxyd in der Unterlage gewissermaßen festgewurzelt.

In dieser Erkenntnis haben die Gebrüder TUDOR eine Vereinigung der Planté-Formierung und der Formierung gepasteter Platten durchgeführt, und dazu zunächst Gitterplatten von bestimmter Gestalt einem abgekürzten, aber immer noch $2^1/_2$ Monate dauernden Formierungsverfahren nach PLANTÉ ausgesetzt, und diese Platten hierauf als positive Platten gepastet und einfach gepasteten negativen Platten gegenüber eingebaut. Später ist man dann nach dem Vorschlage derselben Erfinder dazu übergegangen, eine mit zahlreichen, dicht nebeneinander liegenden scharfkantigen und hohen Rippen versehene Bleikernplatte (Figur 50) nur dünn zu pasten, da sich herausstellte, daß, wenn im Gebrauch des Akkumulators allmählich diese Paste von ihrer Unterlage abfiel, diese letztere selbst durch eben den Gebrauch so weit formiert war, daß die entstandene Superoxydschicht dank der Größe der Plattenoberfläche ausreichte, die Rolle der vorher vorhandenen Paste zu spielen. Diese in der seit 1882 arbeitenden Akkumulatoren-Fabrik-Aktiengesellschaft zu Hagen i. W. technisch durchgeführten und weitergebildeten Verfahren haben hier eine weitere Vervollkommnung erfahren dadurch, daß es möglich wurde, das Formierungsverfahren nach PLANTÉ auf eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit einzuschränken.

Fig. 50.

Macht man nämlich eine „Großoberflächenplatte", wie sie das spätere Tudor-Verfahren benutzte, in einer verdünnten Lösung von überchlorsaurem, chlorsaurem, salpetersaurem oder mit Acetat versetztem schwefligsaurem Alkali dauernd, also ohne Richtungswechsel des Stromes, zur Anode, so wird sie bei Stromdichten von etwa 0,006 bis 0,008 Amp/qcm in 5 bis 10 Tagen so weit oberflächlich mit Superoxyd überzogen, wie bei der ursprünglichen Planté-Formierung erst nach etwa einem Jahre. Die so — und zwar zweckmäßig unter Benutzung überchlorsaurer oder chlorsaurer Salze — hergerichteten Platten werden nun gegenüber neu zu formierenden zu Kathoden gemacht und zu Bleischwammplatten reduziert, welche dann nach gründlichstem Auswaschen der Formierungssalze in Schwefelsäure aufs neue und zwar endgültig anodisch formiert werden. Haltbare Kathoden lassen sich auf diese Weise nicht erzeugen, da, was schon PLANTÉ erfahren hat, der fein verteilte Bleischwamm, wie viele andere Stoffe von großer Oberflächenentwicklung, allmählich seine Oberfläche verdichtet und damit seine reaktionsfähige Menge, also seine Kapazität, verkleinert. Deshalb setzt man den nach dem veränderten Planté-Verfahren formierten Anoden gepastete Kathoden mit Gitterträgern gegenüber, deren Kapazität man auf etwa das Doppelte derjenigen der Anoden bemißt, um die auch bei der gepasteten Platte eintretende Schrumpfung des Bleischwammes möglichst unschädlich zu machen. Ein so hergerichteter Akkumulator erlaubt, angesichts der sehr ausgebreiteten, dünnen Superoxydschicht der Anode die Beanspruchung mit so großen Stromstärken, daß zweistündige Ladung und einstündige Entladung im regelmäßigen Betriebe möglich werden; damit auch die Kathode diesen Anforderungen gut genügt, ist auch in dieser Hinsicht ein erheblicher Kapazitätsüberschuß bei ihr erforderlich.

Durch diese Neuerungen ist der Bleisammler zu einem recht einfach zu behandelnden und betriebssicheren Instrument geworden. Da, wo es sich um stationäre Batterien handelt, kommt auch sein, im Hinblick auf das hohe spezifische Gewicht des Bleies, sehr beträchtliches Eigengewicht nicht in Frage. Dasselbe beträgt für 50 Amperestunden bzw. etwa 100 Wattstunden 15 bis 20 kg, unter Umständen noch beträchtlich mehr. Sobald man aber den Bleisammler in Fahrzeugen zum

Antrieb von Bewegungsvorkehrungen gebrauchen will, macht sich seine Schwere in hohem Grade störend bemerkbar. Man hat mit großer Ausdauer dahin gestrebt, diese zu vermindern. Die Anwendung von Großoberflächenplatten verbietet sich hier wegen des hohen Gewichts von deren massivem Bleikern. Durch Benutzung von sehr leichten Gitterträgern und dünnen gepasteten Platten, sowie tunlichste Beschränkung der Schwefelsäurefüllung ist man aber dahin gelangt, eine Anzahl Typen zu konstruieren, welche z. B. bei etwa 120 Amperestunden Kapazität (vierstündige Entladung) mit Füllung 11—13 kg wiegen, d. h. 100 Wattstunden in etwa 5,25 kg Gesamtgewicht enthalten. Die Lebensdauer derartiger Sammler ist freilich eine recht beschränkte, da nach höchstens 150 Ladungen und Entladungen sicher wenigstens die positiven Platten erneuert werden müssen. Bei Steigerung des Gewichts auf das Doppelte ist eine Lebensdauer von etwa 220 Ladungen bei Fahrbetrieb noch erreichbar.

Da eine wesentliche Beschränkung dieses Mangels des Bleisammlers kaum zu erwarten ist, sind sehr zahlreiche Vorschläge auf andere Arten von Sammlern mit leichteren Materialien als Blei gemacht worden. Von diesen aber kann allein der in elektrochemischer wie konstruktiver Hinsicht durch THOMAS A. EDISON[1]) ausgebildete

d) Eisen-Nickelsuperoxydsammler

bisher eine Bedeutung beanspruchen.

In diesem, welcher kurz als Eisensammler bezeichnet sei, sind als aktive Massen feinverteiltes Eisen und Nickelsuperoxyd in Kalilauge gegeneinander geschaltet.

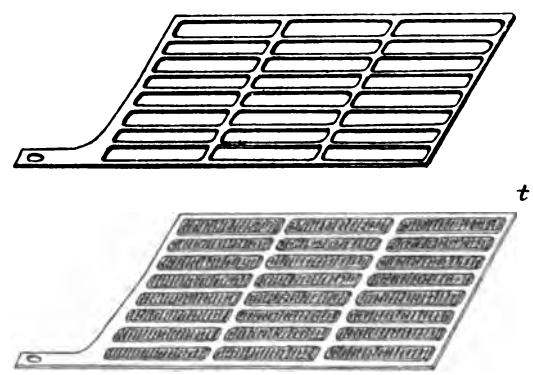


Fig. 51.

Die von EDISON diesem Sammler erteilte Einrichtung ist die folgende: Rechteckige Tafeln aus vernickeltem Stahlblech erhalten in mehreren Reihen 24 rechteckige, einander parallel gestellte Ausschnitte, zwischen denen nur wenige Millimeter breite Streifen der ursprünglichen Tafeln (Fig. 51) übrig bleiben. In diese Ausschnitte werden rechteckige Taschen aus fein durchlochtem, dünnem, vernickeltem Stahlblech befestigt, in welchen die aktiven Massen enthalten sind (Fig, 51 *t*). Diese Taschen bestehen aus zwei flachen Kästchen (Fig. 52), von denen das eine mit seinem Rande gerade über denjenigen des anderen greift. In ersteres (*r* in Fig. 52) wird die vorher zu einem flachen Brikett gepreßte aktive Masse (in Fig. 52 nicht schraffiert) eingelegt, das zweite Kästchen (Fig. 53) darüber gestülpt und das Ganze in die Öffnung der Hauptplatte eingelegt und dann unter einen starken hydrau-

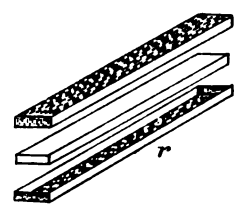


Fig. 52.

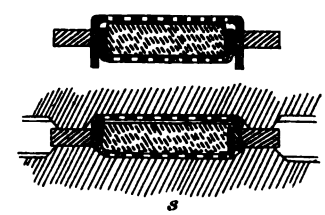


Fig. 53.

[1]) D. R. P. 137142, 147468 und 157290. Elektrochem. Ind. 2, 36, 118, 409 (1904). K. NORDEN, Centralbl. f. Akkumulatorentechnik 3, 209 (1902). Auch W. JUNGNER bemüht sich um die Herstellung eines Akkumulators unter Benutzung von Eisen und Nickelsuperoxyd; vgl. E. SIEG, Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 6, 64 (1905).

lischen Druck gebracht. Dadurch legen sich die Ränder der Tasche fest um den Rand des Ausschnittes, welcher nun in eine rings um die Tasche laufende Nut eingreift, so daß diese sehr fest mit der Trägerplatte verbunden bleibt (Fig. 53 *s*). Damit deren sehr dünne, durchlochte Außenwände unter den in ihnen mit Volumenänderungen sich vollziehenden Reaktionen sich nicht nach außen wölben, werden sie alsbald bei der Pressung horizontal gewellt: diese höchst sinnreiche Benutzung von Wellblech gibt die erforderliche Versteifung der Taschen.

Derartige mit Taschen versehene Platten werden mit Hilfe einer an ihrer oberen Ecke angebrachten Fahne auf einen starken, horizontalen, vernickelten Stahlstab, welcher genau in die Durchbohrungen der Fahnen paßt, aufgereiht; letzterer trägt auch die senkrecht auf ihm angebrachte Stromzu- bzw. -ableitung. Die beiden Systeme der positiven und der negativen Platten, welche in den anfangs von EDISON gebauten Typen jedes gleich viel Platten enthielten, wie es auch Fig. 54 zeigt, werden ähnlich wie beim Bleisammler ineinander verschoben und die aufeinander folgenden Platten durch dünne Hartgummileisten voneinander getrennt gehalten. Zweckmäßig erscheint die neuere Einrichtung, bei welcher immer eine negative Platte zwischen zwei positive gestellt ist, da offenbar die Kapazität einer Tasche für die dichtere negative Masse erheblich größer ist als für die voluminösere positive aktive Masse. Der Plattenabstand kann hier auf ganz wenige Millimeter beschränkt werden, da die Steifheit des Materiales eine gegenseitige Annäherung der Platten durch Verbiegen ausschließt. Dadurch kann der Raum, den der Akkumulator einnimmt, die Menge des zur Füllung benötigten Elektrolyten wie auch der innere Widerstand auf das möglichst kleine Maß beschränkt, zugleich auch die aktive Masse in zahlreichen, dünnen von beiden Seiten vom Elektrolyten bespülten Schichten verteilt werden. In einem Kasten von 9×13 qcm Grundfläche und 30 cm Höhe werden z. B. 2×14 positive und negative, bzw. 2×9 positive und 9 negative Platten eingebaut.

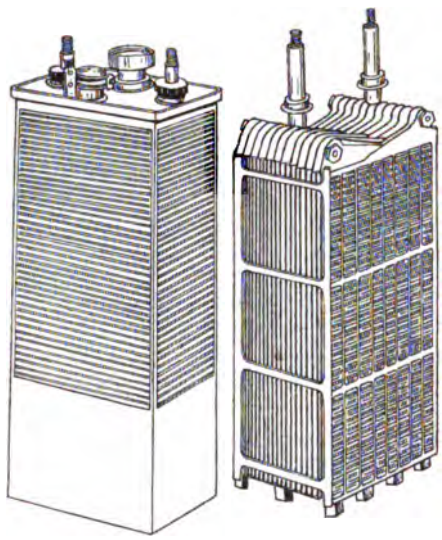


Fig. 54.

Das Plattensystem steht auf Hartgummileisten in einem Kasten aus vernickeltem Stahlblech, welcher innen mit einer dünnen Lage aus Hartgummi ausgelegt ist. Er ist verschlossen durch einen Stahlblechdeckel, welcher von den Stromleitungen durch Hartgummidichtungen isoliert ist, und welcher ferner eine dicht abschließbare Füllöffnung und ein Ventil trägt. Letzteres schließt den sich entladenden Akkumulator und seine Kalilauge tunlichst von der Luft ab und gestattet den beim Laden entweichenden Gasen den Austritt und zwar durch eine besondere Vorrichtung so, daß das Verschleudern von Alkalitröpfchen vermieden wird.

Die aktive Masse besteht für die negativen Elektroden im wesentlichen aus einem Gemenge von feinverteiltem Eisen und Schuppengraphit, welcher sowohl für den mechanischen Zusammenhalt als auch für gute Stromverteilung in der Masse von großer Wichtigkeit ist. Das Eisen wird entweder durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitzte Eisenoxyde oder durch elektrolytische Reduktion von Eisenverbindungen in der fertigen Platte, also durch deren Formierung, hergestellt. Die letztere erfolgt nur sehr langsam, kann aber durch Zusatz von wenig Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd zum Eisenoxyd in hohem Grade erleichtert und ver-

vollständigt werden, wobei die genannten Oxyde natürlich zu Metall reduziert werden[1]).

Die aktive Masse der positiven Elektrode besteht aus gefälltem Nickelhydroxyd und Graphit[2]), von denen ersteres durch Formierung in ein sauerstoffreicheres Nickeloxyd verwandelt wird. Über dessen Natur sind mannigfache Hypothesen ausgesprochen worden. Es scheint jedoch kein Grund vorzuliegen, welcher die Annahme ausschlösse, daß in der geladenen Anode das neben $Ni(OH)_2$ bisher allein als beständig bekannte Nickelsesquihydroxyd $Ni(OH)_3$ vorhanden sei. Es sei daher, mangels genauer Untersuchungen, als das einfachste angenommen, daß letztere Verbindungsstufe des Nickels durch elektrolytische Oxydation des Nickelhydroxyds beim Laden des Eisensammlers entsteht[3]).

Die Vorgänge bei der Entladung einer geladenen Eisen-Nickelsuperoxydzelle lassen sich, wenn man von dieser Annahme ausgeht, folgendermaßen darstellen: An der Anode geht das Nickelsesquihydroxyd in das Hydroxyd des zweiwertigen Nickels über, welchen Vorgang wir vereinfacht durch $Ni''' \rightarrow Ni'' + \oplus$ in seiner elektromotorischen Wirksamkeit darstellen können. Das Nickelhydroxyd ist ähnlich schwer löslich in Kalilauge wie das Nickelsesquihydroxyd; es geht also keine merkliche Menge von Nickel in den Elektrolyten über, sondern an Stelle des einen Hydroxyds tritt in der Elektrode nur das andere; für ihr Potential gilt die früher (S. 133) entwickelte Formel

$$-\varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\ T \log \frac{K_1}{c_{OH'}} \quad .$$

Es liegt gegen 20prozentige Kalilauge bei — 0,50 Volt.

An der Kathode geht Eisen in eines seiner Oxyde über. Dieser Vorgang aber erfolgt nicht ohne weiteres, da das Eisen die noch später genauer zu besprechende Eigenschaft der Passivität besitzt, worunter man versteht, daß die Geschwindigkeit, mit welcher es Ionen zu liefern vermag, gleich Null wird. Es liegt nun aber die Tatsache vor[4]), daß Eisen, zumal in feiner Verteilung, seine Passivität verliert, also aktiv wird und dies bleibt, wenn an ihm elektrolytisch Wasserstoff entwickelt wird. Hat man also durch Wasserstoff in der Glühhitze erzeugtes Eisen als Elektrodenmaterial, so muß man auch dieses erst zur Kathode machen, es formieren, ehe es eine Lösungselektrode werden kann, während das durch elektrolytische Reduktion gewonnene Eisen alsbald aktiv ist. Eine dauernde Aufnahme größerer Mengen von Wasserstoff in das Eisen findet dabei nicht statt. Die so dem Eisen erteilte Aktivität behält es bei völligem Luftabschluß beliebig lange, verliert sie aber ganz langsam bei Luftzutritt wieder, indem es sich dabei von selbst oxydiert.

Das Potential einer aus reinem Eisen formierten Elektrode gegen 20prozentige Kalilauge liegt bei + 0,86 Volt; unter diesem dabei nur ganz langsam abnehmenden Potential kann die Elektrode lange Zeit Strom liefern, indem in ihr metallisches Eisen verschwindet und in ein Hydroxyd übergeht[4]). Welches von den möglichen Hydroxyden dabei entsteht: $Fe(OH)_2$, $Fe_3(OH)_8$, $Fe(OH)_3$, ist noch nicht sicher festgestellt; wahrscheinlich ist es eines der beiden erstgenannten.

Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dem unter normalen Verhältnissen von einer Eisenelektrode in 20prozentiger Kalilauge betätigten Potential von +0,86 Volt der Vorgang $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$, also $Fe \rightarrow Fe'' + 2\ominus$, entspricht. Da das Potential der Anode gegen 20prozentige KOH = — 0,50 Volt ist, so beträgt für normale Verhältnisse bei 18° die EMK des Eisen-Nickelsuperoxydsammlers 1,36 Volt; sein Temperaturkoeffizient ist etwa $= + 7 \cdot 10^{-4}$.

[1]) Amerik. Pat. Nr. 721862 und 723450.

[2]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 266 (1902).

[3]) Nach A. Coehn und M. Gläser, Zeitschr. anorg. Ch. 33, 17 (1903), entspricht das aus Kobaltlösungen durch Elektrolyse an der Anode sich abscheidende Oxyd nach dem Trocknen bei 40° der Formel $Co(OH)_3$.

[4]) Vom Verfasser festgestellt.

Das Potential der Eisenelektrode ist

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P_{Fe}}{p_{Fe^{\cdot\cdot}}} \quad .$$

Die bei der Betätigung dieser Elektrode entstehenden $Fe^{\cdot\cdot}$ werden durch das Alkali des Elektrolyten alsbald als das schwer lösliche $Fe(OH)_2$ in der Elektrode niedergeschlagen. Die Konzentration der $Fe^{\cdot\cdot}$ ist daher durch das Löslichkeitsprodukt $c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = k'$ gegeben. Berücksichtigt man, daß $p_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ einander proportional sind, so wird

$$+\varepsilon_{Fe} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log k'' \cdot P_{Fe} \cdot (c_{OH'})^2 \quad ,$$

oder, wenn man $\sqrt{k'' \cdot P_{Fe}} = k_2$ setzt,

$$+\varepsilon_{Fe} = 0{,}0002\,T \log k_2 \cdot c_{OH'} \quad .$$

Da nun das Potential der Anode

$$-\varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\,T \log \frac{k_1}{c_{OH'}}$$

sich ergab, ist für den Akkumulator

$$\text{EMK} = \varepsilon_{Fe} + \varepsilon_{Ni(OH)_3} = 0{,}0002\,T \log k_1 \cdot k_2 \quad ,$$

die EMK der Eisen-Nickelsesquihydroxydzelle erscheint hiernach unter den über die Elektrodenvorgänge gemachten Annahmen als unabhängig von der Alkalität der Lösung, während jedes seiner Elektrodenpotentiale mit steigender Alkalität des Elektrolyten sich nach der positiven Seite hin verschiebt. Tatsächlich erwies sich die EMK des Eisensammlers um nur wenige Millivolt ansteigend, wenn die Konzentration der Kalilauge allmählich von 4,0-normal bis auf 0,2-normal vermindert wurde [1]).

Die Gesamtheit der bei der Entladung der Eisen-Nickelsuperoxydzelle hier als wirksam angenommenen Vorgänge können durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & \underline{Fe} & & & & & & \underline{2\,Ni(OH)_3} & & & & \\ & & \downarrow & & & & & & \downarrow\uparrow & & & & \\ & & & & & & & & 6\,OH' & + & 2\,Ni^{\cdot\cdot\cdot} & & \\ & & & & & & & \swarrow & \downarrow & & \downarrow & & \\ \leftarrow & & & & & & & & & & & & \rightarrow \\ 2\ominus & + & Fe^{\cdot\cdot} & + & 2\,OH' & + & 2\,K^{\cdot} & + & 2\,OH' & + & 4\,OH' & + & 2\,Ni^{\cdot\cdot} + 2\oplus \\ & & \uparrow\downarrow & & & & & & & & \downarrow\uparrow & & \\ & & \underline{Fe(OH)_2} & & & & & & & & \underline{2\,Ni(OH)_2} & & \end{array}$$

Nach diesem Schema bleibt während der Entladung des alkalischen Eisensammlers das Kaliumhydroxyd in unveränderter Menge im Elektrolyten, da die Kaliumionen durch die Entladungsvorgänge nicht verbraucht werden, und die durch die Ausfällung von $Fe(OH)_2$ dem Elektrolyten an der Eisenelektrode entzogenen $2\,OH'$ ihm an der Anode durch die Reduktion des Nickelsesquihydroxyds wieder zugeführt werden.

In dieser Hinsicht unterscheidet sich also der alkalische Eisensammler grundsätzlich vom Bleisammler. Immerhin fragt es sich doch, ob ebenso wie die Menge auch die Konzentration des Kalihydrats unverändert bleibt. Die im obigem Schema für die in den Elektroden des Eisensammlers auftretenden Hydroxyde gegebenen Formeln $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$ sind hinsichtlich des Wassergehaltes dieser Verbindungen hypothetisch [2]), und in Wirklichkeit können

[1]) Vom Verfasser festgestellte Tatsachen.

[2]) Vgl. J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. anorg. Ch. 13, 283 (1896); 18, 14 (1898); 20, 185 (1899).

diese auch einen anderen Wassergehalt haben als er obigen einfachsten Formeln entspricht. Mangels genauerer Kenntnis hierüber hat man die Entladungsvorgänge im Eisensammler streng genommen folgendermaßen zu formulieren:

$$Fe + Ni_2O_3 \cdot n\,H_2O \rightarrow FeO \cdot m\,H_2O + (NiO)_2 \cdot q\,H_2O \pm r\,H_2O + 2\oplus + 2\ominus .$$

Hierin ist $n = m + q \pm r$. Nur wenn $r = O$ ist, erfährt der Elektrolyt keine Konzentrationsänderung während der Entladung, entspricht also obiges Schema genau dem wirklichen Verhalten. Ist $r > O$, so kann sich während der Entladung der Elektrolyt konzentrieren oder verdünnen, je nachdem $n \lesseqgtr m + q$ ist.

Tatsächlich tritt während der Entladung des Eisensammlers eine Erhöhung, während seiner Ladung eine Verminderung der Konzentration der Alkalilauge ein, und zwar wurde gefunden[1]), daß bei der Entladung auf 2 vom Nickelsuperoxyd zum Eisen abgegebene Sauerstoffatome, also auf $4F$, etwa 3,2 Mol H_2O von der aktiven Masse dem Elektrolyten entzogen und bei der Ladung ihm zurückgegeben werden, in obiger Gleichung also $r = 1{,}6$ zu setzen ist. Der saure Bleisammler und der alkalische Eisensammler unterscheiden sich also bezüglich der Veränderlichkeit des Elektrolyten nur graduell. Mit Rücksicht auf das kleine Molekulargewicht des Wassers und auf den Umstand, daß es als Lösungsmittel in der Lösung vorwiegt, sind freilich die durch seine Anteilnahme an den Elektrodenvorgängen bedingten Konzentrationsänderungen des Elektrolyten beim Eisensammler verhältnismäßig weniger beträchtlich als beim Bleisammler, bei dessen Entladung auf $4F$ aus der Lösung 4 Mol H_2SO_4 verschwinden. Das Auftreten der kleinen in ihrer Richtung denen beim Bleisammler entgegengesetzten Konzentrationsänderungen im arbeitenden Eisensammler bedingt auch, daß der Betrag von dessen EMK ein wenig steigt, wenn die Konzentration der Kalilauge abnimmt; die oben abgeleitete Unabhängigkeit der EMK des Eisensammlers von der Konzentration des Elektrolyten kann streng nur bestehen, wenn der Elektrolyt durch die Elektrodenvorgänge völlig unverändert bleibt.

Außer den Gesamtänderungen der Konzentration des Elektrolyten finden auch im arbeitenden Eisensammler örtliche Konzentrationsänderungen an und in den Elektroden statt: an der Eisenelektrode wird Alkali verbraucht, indem OH' niedergeschlagen wird, $K^{\cdot}$ fortwandert, an der Superoxydelektrode aber entsteht Alkali, indem OH' in die Lösung abgegeben wird und $K^{\cdot}$ zuwandert. Es wird also bei Entnahme endlicher Stromstärken, bei denen diese Konzentrationsänderungen nicht Zeit haben, sich durch Diffusion auszugleichen, am negativen Pol das Alkali sich verdünnen, am positiven sich konzentrieren, d. h. solche Konzentrationsänderungen eintreten, welche den Potentialunterschied beider Elektroden vermindern[2]). Eine wichtige praktische Folgerung daraus, daß der Elektrolyt durch die Elektrodenvorgänge einen höchstens geringen Verbrauch erfährt, ist die, daß seine Menge hier so weit eingeschränkt werden kann, daß er nur den Stromtransport zwischen den Elektroden besorgt.

Bei der Ladung der Zelle spielen sich die umgekehrten Vorgänge ab wie bei der Entladung, d. h. wenn wir wieder obigem Schema folgen, an der Kathode wird, während der Strom aus $Fe(OH)_2$ Eisen abscheidet und $\dot{K}$ zuführt, der Elektrolyt sich konzentrieren und an der Anode, infolge OH'-Verbrauch bei der Bildung von $Ni(OH)_3$ und Wegwandern von $K^{\cdot}$, sich verdünnen. Dadurch wird der Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden erhöht, der Strom hat also auch im Eisensammler bei der Ladung eine höhere Gegenspannung zu überwinden, als der für die Stromlieferung in Frage kommenden Spannung entspricht. Die Eisenzelle verhielte sich also ähnlich dem Bleisammler praktisch wie nicht streng umkehrbar, auch wenn von den an ihr sich vollziehenden Vor-

[1]) Vom Verfasser festgestellt.

[2]) Vgl. E. F. Roeber, Transact. Amer. Electroch. Soc. I, 195 (1902); M. Mugdan, Zeitschr. Elektroch. 8, 266 (1902).

gängen bei der Ladung und Entladung der eine genau als die Umkehrung des anderen verliefe.

Tatsächlich aber gestalten sich hier bei der Ladung die Vorgänge so, daß dabei eine viel höhere Spannung aufzuwenden ist, als nach obigen Überlegungen erforderlich wäre. Die Reduktion des bei normaler Entladung der Zelle entstandenen Hydroxydes des Eisens erfolgt nämlich so langsam, daß von Beginn der Ladung an stets gewisse, schließlich stark ansteigende Mengen von Wasserstoff an der Elektrode frei werden. Daher muß deren Potential schon beim Beginn der Ladung den zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag erreichen, welcher etwa 0,2 Volt über dem Entladungspotential der Eisenelektrode sich befindet. Auch die elektrolytische Oxydation des Nickelhydroxyds scheint nicht genau die Umkehrung des Entladungsvorganges der positiven Elektrode zu sein; sie erfolgt zwar bei nicht allzu hoher Ladestromstärke zum größten Teil ohne Entwicklung von Sauerstoff, aber bei einem Potential, welches um etwa 0,1 Volt negativer ist als das normale der Sesquioxydelektrode, und welches die geladene Anode auch noch längere Zeit nach vollendeter Ladung beibehält, um allmählich, aber vollständig erst im Laufe von mehreren Tagen, von selbst auf ihr konstantes Potential —0,50 Volt herabzugehen. Dieses, vermutlich auf primäre Bildung von einem Hydroxyd von höherer freier Energie als das unter Kalilauge beständige Nickelsesquihydroxyd zurückführbare Verhalten bedingt, daß die frisch geladene Zelle eine höhere Anfangsspannung (1,4 bis 1,5 Volt) und während des größeren Teils der Entladung auch eine etwas höhere Klemmenspannung aufweist als eine nach der Ladung auch nur über Nacht sich selbst überlassene Zelle.

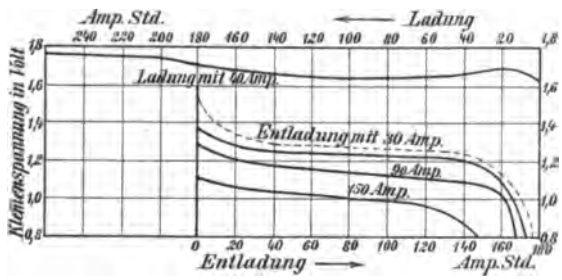


Fig. 55.

Die Ladungs- und Entladungskurven des Eisensammlers sind in Fig. 55 dargestellt[1]). Die ausgezogenen Entladungskurven beziehen sich auf eine über Nacht nach der Ladung ausgeruhte Zelle, während die punktierte Kurve auf eine unmittelbar an die Ladung sich anschließende Entladung bezieht.

Da die Anode beim Beginn der Sauerstoffentwicklung ihr Potential nur so wenig ändert, wie es der spätere Verlauf der Ladekurve zeigt, (ihr anfänglicher Abfall rührt von einer Verminderung der Wasserstoffentwicklung bald nach Beginn der Ladung her), so erfolgt die Ladung bei fast konstanter Spannung, welche bei normaler Beanspruchung, d. h. 0,075 Ampere auf jede $1{,}25 \times 7{,}5$ qcm große Tasche, bei 25 Ampere 1,62 bis 1,72 Volt beträgt, während die Entladung bei gleicher Beanspruchung zum größten Teil bei 1,28 bis 1,18 Volt vor sich geht. Da die Stromausbeute bei der Ladung immer mehr abnimmt, während diese fortschreitet, kann die aktive Masse eines Eisensammlers nur unter erheblichen Stromverlusten völlig aufgeladen, auf den Höchstwert ihrer Kapazität gebracht werden. Man begnügt sich daher damit, nur den größeren Teil der aktiven Masse auszunutzen und bezeichnet eine Ladung als normal, bei welcher eine 150 % der bei der Entladung zu gewinnenden, der „normalen" Kapazität entsprechende Strommenge aufgewendet wird. Der Nutzeffekt an Strom beträgt dann 66,7 %, was für die der gewöhnlichen Ladungs- und Entladungsstromstärke entsprechenden, oben angeführten Spannungswerte einem Energienutzaffekt von 45 bis 50 % entspricht. Unter Verzicht auf einen Teil der Kapazität des Akku-

[1]) Vgl. E. Hospitalier, L'Industrie électrique, 1903. W. Hibbert, Elektroch. Ind., 1, 517 (1903); 2, 118 (1904). Fizzi u. Soldati, Atti della Assoziazione Elettrotecnica Italiana, 1903.

mulators kann man den Nutzeffekt erheblich steigern, während man mit sehr verringertem Nutzeffekt die Kapazität noch um 30 bis 40 % ihres normalen Wertes steigern kann. Die bei der Ladung überschüssig aufgewendete Strommenge entzieht Wasser dem Elektrolyten, welcher bei der geringen Menge, in der er angewandt wird, dadurch sich bald konzentrieren würde und daher zeitweilig durch Nachfüllen von Wasser ergänzt werden muß.

Ein sehr großer Vorzug des Eisensammlers vor dem Bleisammler ist es, daß er in der ihm von EDISON gegebenen Gestalt sehr wechselnde Entladestromstärken liefern kann, ohne erhebliche Kapazitätseinbußen, wie es die Entladekurven in obiger Zeichnung dartun, und daß er sich nach vorübergehender starker Beanspruchung sofort wieder „erholt". Diese Vorteile sind offenbar einerseits durch die große Geschwindigkeit der Entladungsvorgänge, andererseits durch die dünne Schicht der aktiven Masse des Edison-Akkumulators und die gute Stromleitung in derselben bedingt. Hierzu kommt, daß auch die Ladestromstärke auf etwa das Vierfache der normalen gesteigert, die Ladezeit von $3^3/_4$ Stunden erforderlichenfalls auf etwa 1 Stunde abgekürzt werden kann, ohne daß die Stromausbeute für den Ladungsvorgang dadurch nennenswert herabgeht, vermutlich weil die bei höherer Stromdichte eintretende Steigerung des Kathodenpotentials die Reduktion zu Eisen beschleunigt.

Die Steifheit der Elektroden ist eine so große, daß selbst sehr schnell in ihnen unter Volumenänderung sich vollziehende Reaktionen keinerlei Verbiegung derselben hervorbringen. Da in Gestalt des Graphits stets leitende Masse in den Elektroden sich befindet, kann auch eine vollständige Entladung des Akkumulators, sowie ein langes Verweilen im ungeladenen Zustande, ihn nicht gefährden: er besitzt selbst bei sehr wechselnder Behandlung eine sehr beträchtliche Lebensdauer, welche derjenigen der zu Traktionszwecken dienenden Bleisammler weit überlegen ist. Nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen[1]) sind es weit über 900 Ladungen und Entladungen, welche der Eisensammler in der ihm von EDISON gegebenen Gestalt ohne Kapazitätsverluste erfahren kann.

Da ferner das zumal gegenüber dem Blei verhältnismäßig geringe spezifische Gewicht der zur Herstellung des Eisensammlers dienenden Stoffe, und die geringe Menge des zu seiner Beschickung erforderlichen Elektrolyten (etwa 10 ccm 20prozentige Kalilauge auf 1 Amp/Std. Kapazität) sein Gewicht auch bei hoher Kapazität so niedrig zu halten gestatten, daß ein Edison-Akkumulator, welcher bei normaler Entladung mit 30 Ampere 175 Amp/Stunden und bei der mittleren Spannung von 1,26 Volt 220 Wattstunden liefert, 7,77 kg wiegt, also 3,5 kg für 100 Wattstunden, so erscheint der Eisensammler, nach der ihm durch EDISON gegebenen Durchbildung, als der für Traktionszwecke, zum Treiben zumal von Selbstfahrern, geeignete Akkumulator. Denn hierbei spielt der Preis der gebrauchten elektrischen Energie, also der Nutzeffekt des Sammlers, eine verhältnismäßig geringe Rolle gegenüber anderen Kosten, z. B. Verbrauch von Gummireifen und Aufwand für Bedienung.

Für stationäre Batterien aber dürfte der Eisensammler mit dem ihm an Nutzeffekt und an Höhe wie relativer Konstanz der Spannung überlegenen Bleisammler vorläufig nicht in Wettbewerb treten.

Endlich sei bemerkt, daß ähnlich dem Eisensammler auch noch andere Sammler mit alkalischem Elektrolyten möglich sind, wenn das Oxyd des Metalles der Lösungselektrode und die Oxyde der Anode in Kalilauge praktisch unlöslich sind. Als ersteres kann z. B. Kadmium, als letzteres Silbersuperoxyd in Frage kommen[2]), doch geben beide wegen ihres verhältnismäßig hohen Atom- bzw. Molekulargewichts auf eine bestimmte Gewichtsmenge eine geringere Kapazität als Eisen und Nickelsuperoxyd.

[1]) Vgl. SHELDON, Elect. World and Engineer 39, 346 (1902); F. KRULL, Zeitschr. anorg. Ch. 1905, 216. L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektrochem. 11, 26 (1905).

[2]) Vgl. W. JUNGNER, D. R. P. 110210, 113726, 114905.

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Die Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung.

Im vorangehenden Kapitel wurde der Weg näher erörtert, auf welchem chemische Umsetzungen elektrische Energie liefern können. Führt man nun eine Elektrolyse aus, bewirkt also durch Stromzufuhr an den Elektroden chemische Umsetzungen, so wird für dieselben elektrische Energie erforderlich sein, welche, wie wir oben (S. 53 u. 70) sahen, ihrem Betrage nach dem Energieabstand zwischen den zu entladenden Ionen und den daraus entstehenden freien Elementen entspricht.

Haben wir z. B. eine Zinkchloridlösung und tauchen in diese zwei Platinbleche, so wird zwischen diesen keine dauernde Potentialdifferenz bestehen. Machen wir nun aber durch Stromzufuhr von außen diese Bleche zu Elektroden und lassen an der Kathode sich Zink niederschlagen und an der Anode Chlor auftreten, und unterbrechen nun für einen Augenblick den elektrolysierenden Strom, so zeigt ein an die Elektroden angelegtes Voltmeter, daß zwischen ihnen eine erhebliche Spannungsdifferenz besteht, welche einen dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten zu erzeugen vermag. Durch die Einwirkung des elektrolysierenden Stromes wurde die Kathode eine Zink- und die Anode eine Chlorelektrode, welche nach Unterbrechung des elektrolysierenden, des Primärstromes, ein galvanisches Element bilden und in den durch das Voltmeter geschlossenen Stromkreis sekundären Strom senden. Die Eintrittsstelle des elektrolysierenden negativen Stromes ist aber in diesem Element die Austrittsstelle der negativen Elektrizität.

Während der Elektrolyse ist dieses galvanische Element dem von außen kommenden Strome dauernd entgegengeschaltet; seine elektromotorische Kraft schwächt also die Stromstärke, welche durch das an den Klemmen des Bades wirkende, oben als Klemmen- oder Badspannung Bd bezeichnete Spannungsgefälle hervorgerufen wird. Diese Bd ergab sich zu

$$Bd = E + JW \quad ,$$

worin E die den chemischen Arbeitsleistungen an den Elektroden entsprechende Spannung bedeutet. Man sieht, der Betrag von E ist durch die EMK des während und infolge der Elektrolyse sich gegen den elektrolysierenden Strom schaltenden galvanischen Elementes gegeben. Dessen EMK kommt dadurch zustande, daß die vom Strome aus dem Elektrolyten erzeugten Stoffe in jedem Augenblick wieder bestrebt sind, in Gestalt von Ionen in den Elektrolyten zurückzukehren; die fortwährende Überwindung dieses Strebens ist aber die chemische Arbeit, welche bei der Elektrolyse zu leisten ist. Die dieser Arbeit entsprechende Spannung E wird als die Polarisationsspannung oder die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes bezeichnet. Die Beziehung der Polarisationsspannung zur chemischen Arbeit ist von H. v. HELMHOLTZ erkannt worden.

Die Bestimmung der Polarisationsspannung kann zunächst etwa so geschehen, wie es der oben erörterte Versuch andeutete: Man legt an die

Klemmen der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter von mindestens einigen Hundert Ohm Eigenwiderstand an und liest unmittelbar nach Stromunterbrechung die Spannung ab, welche jetzt vom Voltmeter angezeigt wird. Der so gefundene Wert, streng genommen auch nur die Klemmenspannung des Polarisationsstromes, ist nur dann ein ungefähres Maß der gesuchten Größe, wenn die Kapazität der Elektroden groß genug ist, daß die zur Speisung des Voltmeterstromes erforderlichen Substanzmengen hinreichend auf den Elektroden vorhanden sind; gasentwickelnde Elektroden müssen hierfür platiniert sein. Alsdann ist das Verfahren für Annäherungsmessungen sehr bequem. Genauer uud zuverlässiger ist es, wie Fig. 56 zeigt, den elektrolysierenden Strom J durch einen schnellschwingenden Stimmgabelunterbrecher A oft und jedesmal auf ganz kurze Zeit zu unterbrechen und ihn so einzurichten, daß von ihm in den Augenblicken dieser Unterbrechungen stets der zur Messung der Polarisationsspannung der Zelle Z dienende Stromkreis II geschlossen wird; in diesem sind E eine zur Kompensation gegengeschaltete, bekannte und zu verändernde EMK und N ein als Nullinstrument dienendes Elektrometer.

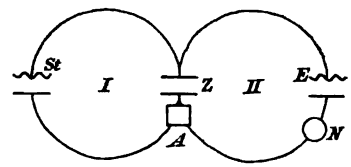


Fig. 56.

Die Polarisationsspannung einer Zelle hat erfahrungsgemäß während einer Elektrolyse auch bei konstanter Stromstärke und Temperatur keinen ganz unveränderlichen Wert sondern pflegt mehr oder weniger anzusteigen. Diese Änderungen, von denen noch die Rede sein wird, sind mannigfacher Art, jedenfalls sind diese veränderten Werte zur Erkenntnis einfacher Gesetzmäßigkeiten nicht zu brauchen.

Maßgebend für solche wird nur der nach Abzug dieser zusätzlichen Änderungen verbleibende Betrag der Polarisationsspannung sein, welcher allein durch den Mindestbetrag der bei der Elektrolyse einer Lösung an den Elektroden vor sich gehenden chemischen Energieänderungen bedingt ist. Diesen für eine gegebene Lösung konstanten Mindestbetrag der Polarisationsspannung nennt man die Zersetzungsspannung der Lösung. Auf die theoretische Bedeutung dieser Größe hat M. Le Blanc nachdrücklich hingewiesen und die sie beherrschenden Gesetze festgestellt. Erst damit war auf der von v. Helmholtz gegebenen Grundlage eine eingehendere Theorie der Elektrolyse angebahnt.

Bezeichnet J eine kleine Stromstärke, welche noch keine merkliche Steigerung der Polarisationsspannung E über die Zersetzungsspannung Z hervorruft, so ist $E = Z$. Dann wird $Bd = Z + JW$, d. h. $J = \frac{Bd - Z}{W}$; hieraus folgt, daß $J = 0$ wird, wenn $Bd = Z$ ist. Es kann also die Zersetzungsspannung einer Lösung auch als diejenige Spannung gekennzeichnet werden, welche mindestens an zwei in diese Lösung tauchenden, unangreifbaren Elektroden von außen angelegt werden muß, damit zwischen ihnen dauernder Stromdurchgang, und mit ihm Elektrolyse, eintritt.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung irgend einer Lösung geschieht in einfachster Weise nach Le Blanc dadurch, daß als Elektroden zwei kurze, glatte und ausgeglühte Platindrähte benutzt werden, und an sie eine allmählich zu steigernde und etwa durch ein angeschaltetes Voltmeter zu messende Spannung gelegt wird, während gleichzeitig im Stromkreis ein Galvanometer von geeigneter Empfindlichkeit vorhanden ist. Solange die angelegte Spannung noch nicht zur Lieferung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt das Galvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an. Sobald aber die Zersetzungsspannung nur ein wenig überschritten ist, schlägt das Galvanometer dauernd aus und die Ausschläge wachsen schnell, wenn die angelegte Spannung immer mehr

über die Zersetzungsspannung emporsteigt. Auf diese Weise fand LE BLANC[1]) folgende Zersetzungsspannungen für normale Lösungen:

$ZnSO_4$	2,35	(2,55)	Volt	H_2SO_4	1,67	Volt
$CdSO_4$	2,03	(2,25)	„	HCl	1,31	„
$NiSO_4$	2,09	—	„	HBr	0,94	„
$NiCl_2$	1,89	—	„	HI	0,52	„
$Pb(NO_3)_2$	1,52	(1,96)	„			
$CuSO_4$	—	(1,49)	„			
$AgNO_3$	0,70	(1,04)	„			

Diese Werte sind, da, wie wir noch sehen werden, die zur anodischen Sauerstoffentwicklung erforderliche Arbeitsbeträge erheblich wechseln, mit mancherlei Unsicherheiten behaftet. Auf einem anderen Wege hat H. JAHN[2]) die Zersetzungsspannungen von Metallsalzlösungen gegenüber sauerstoffbeladenem, platiniertem Platin gefunden. Seine Messungen sind wegen der abweichenden Beschaffenheit der Anode nicht ganz übereinstimmend mit LE BLANCS Werten und ihnen in Klammer beigefügt.

2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse.

Die bei einer Elektrolyse zu leistende chemische Arbeit setzt sich additiv zusammen aus den Beträgen für die an den beiden Elektroden zu vollbringenden Einzelarbeiten. Wenn wir die Zersetzungsspannung als die EMK eines dem elektrolysierenden Strome entgegengeschalteten Elementes ansehen, so wissen wir ja, daß diese EMK aus der Summe der Einzelpotentiale der Elektroden sich ergibt.

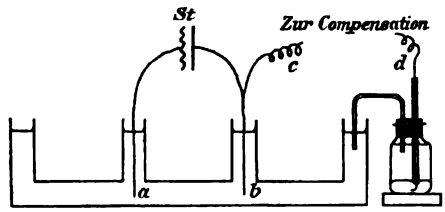


Fig. 57.

Es ist nun von größter Bedeutung, auch die an den stromdurchflossenen Elektroden herrschenden Einzelpotentiale zu ermitteln. LE BLANC hat dies nach einer von FUCHS angegebenen Methode folgendermaßen durchgeführt. Ein doppeltes U-Rohr (Fig. 57) enthält den zu untersuchenden Elektrolyten; in ihn tauchen *a* und *b* als zwei Platinelektroden, an welche von der Stromquelle *St* her eine nur wenig oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Spannung angelegt wird, unter deren Wirkung also Stromdurchgang von *a* nach *b* erfolgt. Soll nun zugleich z. B. das Potential der Elektrode *b* bestimmt werden, so taucht man das Ableitungsrohr einer Bezugselektrode (z. B. der Normal-Kalomelelektrode) in den benachbarten Schenkel des U-Rohres und zweigt von der Elektrode *b* einen Draht *c* ab; dieser und der Ableitungsdraht *d* der Bezugselektrode bilden dann die Pole eines Elementes, dessen EMK man in bekannter Weise bestimmt, um aus ihr unter Abrechnung des Potentials der Bezugselektrode dasjenige der Elektrode *b* zu finden, wenn sie so weit polarisiert wird, daß eben die Zersetzungsspannung des Elektrolyten überschritten ist. Setzt man dann das Ableitungsrohr der Normalelektrode in den vierten Schenkel des U-Rohres und zweigt einen Draht von *a* ab, so kann man auch das Potential dieser Elektrode bei der Zersetzungsspannung finden. Hierbei dürfen keine Stromlinien des primären Stromkreises in den kompensierenden Stromkreis *c b d* gelangen. Etwas einfacher und im Ergebnis gleich zuverlässig ist es daher, als Elektroden zwei kleine glatte Platinbleche gegen zwei Parallelwände eines kleinen rechteckigen Glastroges zu lehnen und das an seinem Ende horizontal umgebogene Ende des

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 26, 385 (1898).

Hebers der Bezugselektrode mit seiner Mündung gegen die zu untersuchende Elektrode anzudrücken.

Ein anderes, dem gleichen Zwecke dienendes Verfahren ist von W. NERNST und L. GLASER[1]) ausgebildet worden. Es besteht darin, daß LE BLANCS zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen benutztes Verfahren dahin abgeändert wird, daß man ein großes platiniertes Platinblech und eine kleine Spitze aus glattem Platindraht als Elektroden einander gegenüberstellt, zwischen ihnen eine allmählich ansteigende Spannung anlegt und den dieser jeweils entsprechenden Stromdurchgang mit einem empfindlichen Galvanometer bestimmt. Soll etwa das zur Abscheidung eines Kations aus gegebener Lösung eben erforderliche Potential gemessen werden, so wird die Spitze zur Kathode, das Platinblech zur Anode gemacht. An letzterem würde bei Stromdurchgang mit sehr kleiner Stromdichte Sauerstoff entstehen. Belädt man nun vor der Elektrolyse diese Elektrode mit Sauerstoff von Atmosphärendruck, so ändert ein ganz schwacher Stromdurchgang an dieser Beladung kaum etwas. Die jetzt gefundene Zersetzungsspannung ergibt also den Unterschied zwischen dem zur Entladung des Kations erforderlichen Potential gegenüber dem bekannten Potential einer in den benutzten Elektrolyten tauchenden Sauerstoffelektrode. Soll das zur Entladung von Anionen erforderliche Potential gefunden werden, so macht man umgekehrt die Spitze zur Anode und das Platinblech zu einer Wasserstoffelektrode. Während der Steigerung der elektrolysierenden Spannung erfolgt anfangs ein auf kleinen Restströmen (s. u.) beruhender, sehr geringer Stromdurchgang. Trägt man in ein Koordinatensystem die angelegten Spannungen als Abszissen, die zugehörigen Stromstärken als Ordinaten ein, so erhält man eine Stromspannungskurve, welche im Augenblick, in dem der zur Entladung des fraglichen Ions erforderliche Spannungssprung an der Platinspitze erreicht ist, steil nach oben umbiegt, einen „Knickpunkt" zeigt. Als Beispiel kann die in nebenstehender Fig. 58 verzeichnete Stromspannungskurve[2]) für eine 0,5-n-$AgNO_3$-Lösung dienen, welche durch freie Salpetersäure 1,0-normal ist. Der Zersetzungspunkt liegt hier bei 0,31 Volt, wenn die Spitze Kathode ist; da das Potential der Sauerstoffelektrode —1,08 Volt ist, liegt das Potential der Kathode im Augenblick des stark werdenden, hier auf Entladung von $Ag^{\cdot}$ beruhenden Stromdurchgangs bei — 0,77 Volt. Streng genommen zeigt das Eintreten eines Knickpunktes stets nur das Hervortreten eines neuen Elektrodenvorganges an, lehrt aber nichts darüber, welches dieser Vorgang ist. Das Verfahren gibt also — übrigens gleich dem vorerwähnten — nur dann sicheren Aufschluß, wenn man die bei eintretendem Stromdurchgang an der Elektrode auftretenden Stoffe auch analytisch nachweisen kann.

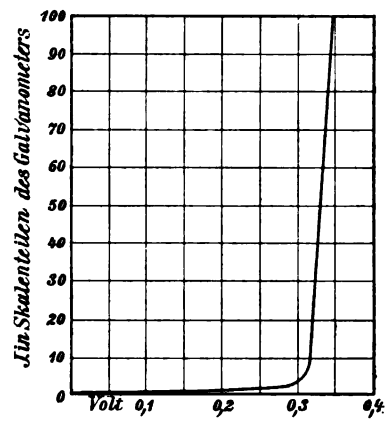


Fig. 58.

Mit Hilfe seiner Messungen stellte LE BLANC die wichtige Tatsache fest, daß das Potential, welches zur Abscheidung eines Stoffes, z. B. eines Metalles, aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, den gleichen Betrag hat wie das Potential, welches dieses Metall dieser Lösung gegenüber von selbst annimmt. So ergibt sich z. B., daß eine Platinkathode bei eben beginnendem Stromdurchgang in n-$CdSO_4$-Lösung

[1]) Zeitschr. Elektroch. 4, 355, 373, 397 (1898).
[2]) E. BOSE, Zeitschr. Elektroch. 5, 155 (1899).

das Potential + 0,439 Volt zeigt, während Cd in $n\text{-}CdSO_4$ auch + 0,439 Volt gibt, d. h. daß eine Elektrode, an welcher Kadmium aus $n\text{-}CdSO_4$-Lösung abgeschieden werden soll, mindestens auf das Potential gebracht werden muß, welches Kadmium gegen seine normale Sulfatlösung aufweist.

Da die Zersetzungsspannung für eine normale Kadmiumsulfatlösung an platinierter Anode nach JAHN 2,25 Volt beträgt, war zu der mit der kathodischen Kadmiumabscheidung verbundenen anodischen Sauerstoffentwicklung bei JAHNS Versuchen ein Potential von −1,81 Volt erforderlich. Das wird nun aber offenbar an der Anode unter gleichen Umständen immer wieder gebraucht, auch wenn die Sulfate bzw. die ebenfalls Sauerstoff entwickelnden Nitrate anderer Metalle als Kadmium zur Elektrolyse gelangen. Wenn also zu diesem Betrage die Potentiale anderer Metalle gegen ihre Normalsulfatlösung addiert werden, so müßte man die Zersetzungsspannungen dieser Lösungen berechnen können. Wie weit dies möglich ist, zeigt folgende, unter Benutzung der Jahnschen Werte zusammengestellte, Übersicht, in welcher ε_h das aus der Tabelle auf S. 116 entnommene Metallpotential und Z die Zersetzungsspannung bezeichnet:

	ε_h	Z ber.	Z beob.
$n\text{-}ZnSO_4$	+ 0,80	2,61	2,55 Volt
$n\text{-}Pb(NO_3)_2$	+ 0,15	1,96	1,96 „
$n\text{-}CuSO_4$	+ 0,308	1,50	1,49 „
$n\text{-}AgNO_3$	− 0,771	1,04	1,04 „

Die Ergebnisse LE BLANCS lassen sich auch so aussprechen, daß zur Elektrolyse der Lösung eines Salzes eine indifferente, etwa aus Platin bestehende, Kathode mindestens auf dasjenige Potential von außen her gebracht werden muß, welches der an der Kathode abzuscheidende Stoff gegen die Lösung besitzt, und zugleich eine indifferente Anode mindestens auf das Potential des an ihr auftretenden Stoffes gegen die Lösung; die Summe dieser Elektrodenpotentiale gibt die Zersetzungsspannung. Beide Elektrodenvorgänge sind voneinander ganz unabhängig und müssen nur immer im gleichen Umfange und zur gleichen Zeit in nach FARADAYS Gesetz bestimmten Mengen vor sich gehen. Soll z. B. eine $n\text{-}ZnCl_2$-Lösung unter Chlorentwicklung elektrolysiert werden, so muß also an der Kathode mindestens das Potential $Zn\,|\,n\text{-}ZnCl_2$ + 0,80 Volt, an der Anode das Potential $Cl_2\,|\,n\text{-}ZnCl_2$ −1,36 Volt herrschen, damit Elektrolyse stattfinden kann. Würde man aber eine $n\text{-}ZnJ_2$-Lösung anwenden, so würde sich nur das an der Anode erforderliche Potential auf den Wert $J_2\,|\,n\text{-}ZnJ_2$ vermindern.

Die Übereinstimmung des zur Abscheidung eines Stoffes erforderlichen Potentials mit dessen Eigenpotential bestätigt die Voraussetzung, unter welcher NERNST die quantitativen Beziehungen des letzteren abgeleitet hat: daß nämlich das Eigenpotential einer Elektrode einem vollkommen umkehrbar, reversibel, verlaufenden Vorgange entspricht. Die Gesetze der Beziehungen eines Elektrodenpotentials zu den äußeren Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration) sind unabhängig von der Richtung, in welcher der für das Elektrodenpotential bestimmende Vorgang verläuft; auch die zur elektrolytischen Abscheidung der Stoffe erforderlichen Potentiale werden daher der Nernstschen Formel gehorchen. Die Nernstsche Theorie umfaßt somit nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung sondern auch diejenigen der Elektrolyse.

Aus der Formel für ein Metallpotential

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{n} \log \frac{P}{p}$$

ergibt sich dann z. B., daß das zur Abscheidung eines Metalles aus seiner Lösung erforderliche Potential der Kathode um so positiver sein muß, je geringer die Konzentration seiner Ionen an der Elektrode ist. Es ist also ein höheres

Kathodenpotential notwendig, wenn Silber aus seiner Cyankaliumlösung, als wenn es aus der Nitratlösung abgeschieden werden soll[1]). Oder es folgt aus der Formel des Chlorpotentials

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k\,c_{Cl_2}}{(c_{Cl'})^2} \quad ,$$

daß ein um so weniger negatives Anodenpotential nötig ist, je geringer die Konzentration des freien Chlors an der Anode bleiben soll, bzw. ein um so negativeres, je geringer die Cl'-Konzentration in der die Anode umgebenden Lösung ist.

Verbindet man eine Elektrode mit einem Pol einer Stromquelle, führt ihr also von außen elektrische Ladungen zu, so bezeichnet man dies als ein Polarisieren der Elektrode: eine Elektrode wird kathodisch polarisiert, wenn sie negative, anodisch polarisiert, wenn sie positive Ladungen von außen zugeführt erhält. Kathodisches Polarisieren verändert also den Spannungsunterschied zwischen Elektrode und Lösung in dem Sinne, daß die Elektrode gegen die Lösung stärker negativ, die Lösung gegen die Elektrode stärker positiv geladen erscheint. Da wir nun dem Betrag dieses Spannungsunterschiedes, dem Potential der Elektrode, das Vorzeichen der Ladungsart der Lösung geben, so macht kathodisches Polarisieren einer Elektrode (im Sinne dieser Bezeichnungsweise) deren Potential positiver. Entsprechend ergibt sich, daß anodisches Polarisieren einer Elektrode deren Potential negativer macht.

Taucht ein Metall in seine Lösung, der gegenüber es sich negativ lädt, so herrscht elektrisches Gleichgewicht zwischen beiden, wenn ihr Spannungsunterschied den Betrag besitzt:

$$+\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P}{p} \quad .$$

Wird die Elektrode jetzt ein wenig über diesen Betrag hinaus kathodisch polarisiert, so muß der dadurch bewirkten Gleichgewichtsstörung auch in der Lösung eine Veränderung entsprechen, welche ihrerseits den Betrag des Potentials positiver machen würde. Das kann (bei konstanter Temperatur) nur durch eine Verminderung von p geschehen. Diese ist möglich durch den Vorgang

$$M^{n\oplus} + n\ominus \rightarrow M \quad .$$

Dieser vollzieht sich daher. Es erfolgt durch ihn Stromdurchtritt unter Metallabscheidung so lange, bis p dauernd denjenigen Wert erreicht hat, welcher dem der Elektrode aufgezwungenen Potential entspricht. Herrscht wieder Gleichgewicht, so fällt die Ursache des Stromflusses fort; es ist also genau beim Eigenpotential einer Elektrode durch sie noch kein Stromdurchgang möglich, sondern dieses muß hierzu durch Polarisierung erst ein wenig überschritten werden.

Würde nun die gedachte Metallelektrode über ihr Eigenpotential hinaus anodisch polarisiert, so macht, wie oben gesagt, diese Gleichgewichtsstörung das Potential der Elektrode negativer. Es wird dadurch eine Veränderung in der angrenzenden Lösung bewirkt, welche ebenfalls diese der Elektrode gegenüber weniger positiv machen würde. Dies kann hier nur durch eine Steigerung von p geschehen. Das ist sehr oft möglich, wenn die Anode eine lösliche ist, durch den Vorgang

$$M + n\oplus \rightarrow M^{n\oplus} \quad .$$

Dieser tritt dann ein und bewirkt Übertritt des Stromes in die Lösung, dadurch daß er aus der Anode Metallionen erzeugt und in diese überführt. Dies geschieht wiederum so lange, bis p an der Anode dauernd auf den Betrag des angelegten Potentials gelangt ist.

[1]) Vergleiche oben S. 107 und 117.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht auch auf den Fall übertragen, daß beim Gleichgewichtspotential das Metall positiv und die Lösung negativ ist. Denn dann vermindert eine kleine kathodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential

$$\varepsilon = -\frac{0{,}0002\ T}{m} \log \frac{P}{p}$$

die Spannungsdifferenz zwischen Elektrode und Lösung, sucht also letztere weniger negativ zu machen, d. h. wiederum p zu verkleinern und anodische Polarisierung wirkt im entgegengesetzten Sinne.

Es gibt nun aber Metallelektroden, welche keine Kationen aus sich heraus in Lösung zu senden vermögen. An einer solchen unlöslichen Elektrode kann ein Halogen in der Lösung eines seiner Salze im freien Zustande bestehen; nehmen wir das Vorhandensein eines Halogens an der Elektrode an, so entspricht das Potential

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\ T}{2} \log \frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

dem Gleichgewicht. Polarisiert man eine solche Elektrode ein wenig anodisch über ihr Eigenpotential hinaus, so wird dies einen Vorgang zur Folge haben, welcher auch seinerseits jenes Potential negativer machen würde, d. h. welcher $c_{x'}$ vermindern und c_{x_2} erhöhen würde. Ein solcher Vorgang ist der der Abscheidung des freien Halogens nach

$$2\,X' + 2 \oplus \rightarrow X_2 \ .$$

Dieser kann stattfinden und führt wiederum positive Ladungen in die Lösung über, solange deren Eigenpotential noch positiver wäre, als dasjenige, welches man von außen der Anode erteilt.

Umgekehrt muß kathodische Polarisierung die gedachte Halogenelektrode positiver machen, d. h. c_{x_2} muß dadurch kleiner, $c_{x'}$ größer werden, was nach dem Vorgang

$$X_2 + 2 \ominus \rightarrow 2\,X'$$

möglich ist.

Es entsprechen sich also einerseits Verschwinden von Kationen und Bildung von Anionen als Reduktionsvorgänge an der Kathode, und andererseits Entstehung von Kationen und Verschwinden von Anionen als Oxydationsvorgänge an der Anode.

Diese an der Hand der Nernstschen Theorie sich ergebende Betrachtungsweise elektrochemischer Vorgänge ist eine sehr einfache und einheitliche und wird im folgenden stets benutzt werden.

3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte.

Betrachten wir von allen möglichen primären Elektrodenvorgängen denjenigen der Abscheidung metallischer Kationen als Typus solcher Vorgänge etwas näher. Die Metallabscheidung erfolgt, wie wir sahen, wenn der Kathode ein etwas positiveres Potential von außen aufgezwungen wird, als ihrem Eigenpotential entspräche. Die Stärke des dabei durch die Elektrode in die Lösung tretenden Stromes ist durch die in der Zeiteinheit übertretende Ionenmenge, also durch den an der Elektrode eintretenden Konzentrationsabfall, und dieser wieder durch die Entfernung des Kathodenpotentials vom Eigenpotential der Kathode gegeben. Da nun das Elektrodenpotential sich mit dem Logarithmus von p ändert, bedeutet eine kleine Änderung des Potentials schon eine verhältnismäßig sehr bedeutende Veränderung der Ionenkonzentration. Es wird also schon eine kleine kathodische

Polarisierung eine erhebliche Stromstärke veranlassen. Durch diese werden der an die Elektrode angrenzenden Lösung reichlich Metallionen entzogen, während die gleichzeitig vom Strome an die Kathode durch Wanderung überführten Metallionen immer nur einen Teil der niedergeschlagenen Ionen wieder ersetzen. Dadurch würde die Lösung an der Kathode sich rasch verdünnen und dem Strom in gegebener Zeit immer weniger Metallionen bieten in einer Konzentration, welche über der dem angelegten Potential entsprechenden liegt. Dadurch muß die Stromstärke sinken, und sie müßte nach kurzer Zeit auf Null herabgehen, wenn die durch den Stromdurchgang dicht an der Elektrode erzeugte Konzentrationsverminderung hier aufrecht erhalten bliebe. Da aber in der ganzen übrigen Lösung dieselbe höhere Konzentration herrscht wie sie vor der Elektrolyse auch an der Kathode vorhanden war, so besteht nach der stromdurchflossenen Elektrode hin ein Konzentrationsgefälle, welches durch Diffusion die dort eintretenden Konzentrationsänderungen wieder auszugleichen strebt. Anfangs ist dieses Konzentrationsgefälle sehr groß, wenn noch unweit der Elektrode unveränderte Lösung vorhanden ist, bald aber wird dasselbe immer kleiner, wenn auch die weitere Umgebung der Elektrode durch Abgabe der fraglichen Ionen nach der Elektrode hin immer mehr an ihnen verarmt. Daher wird die Stromstärke in dem gedachten Falle anfangs schnell, allmählich immer langsamer auf einen immer kleineren Betrag abnehmen. Schließlich wird bei einem gegebenen Kathodenpotential ein stationärer Zustand eintreten. Bei diesem gleicht die an die Kathode herandiffundierende Ionenmenge in jedem Augenblicke die Konzentrationsverluste wieder aus, welche bei der dann herrschenden Stromstärke an der Kathode durch die Differenz zwischen den vom Strome im gleichen Augenblick hier entladenen und hierher überführten Ionenmengen entstehen. Die Stromstärke, welche in diesem stationären Zustande herrscht, entspricht derjenigen Menge von Metallionen, welche in der Zeiteinheit an der Kathode die dem angelegten Potential entsprechende Ionenkonzentration vermehren würde, im nächsten Augenblick also entladen wird. Der Betrag dieser schließlich verbleibenden Stromstärke läßt sich nach den Diffusionsgesetzen für solche Bedingungen finden, bei denen keine die Diffusion störenden Flüssigkeitsströmungen eintreten[1]). Je größer die Geschwindigkeit der Diffusion, d. h. die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt diffundierende Substanzmenge ist, je größer also der Querschnitt und der zu beiden Seiten des Querschnitts herrschende Konzentrationsunterschied und die Diffusionsfähigkeit (Beweglichkeit) der fraglichen Ionen sind, um so größer ist die schließlich verbleibende Stromstärke. Unterstützt man die Diffusion durch Temperatursteigerung oder durch Flüssigkeitsströmungen infolge von Dichteunterschieden in der Flüssigkeit oder durch künstliche Bewegung des Elektrolyten, so steigert man bei konstant gehaltenem Potential stets die Stromstärke und zwar meist sehr erheblich, weil die Diffusion, zumal bei niederer Temperatur, ein sehr langsamer Vorgang ist.

Mit immer lebhafterer Bewegung des Elektrolyten wächst die Stromstärke, damit werden aber auch die unmittelbar an der Elektrode eintretenden Verarmungserscheinungen stärkere; deshalb vermag auch die gründlichste Bewegung des Elektrolyten niemals vollständig dessen Konzentration auch unmittelbar an einer Elektrode aufrecht zu erhalten, sobald diese eine äußere Polarisierung erfährt, sondern es wird hier, wenn auch in sehr dünner Schicht, stets eine geringere Konzentration als im übrigen Elektrolyten herrschen[2]). Dieser wird das Elektrodenpotential während der Elektrolyse entsprechen. Dasselbe wird also dem Eigenpotential der Elektrode gegen die Lösung um so näher kommen, je geringer die Stromstärke ist, ihm aber genau gleichen erst bei unendlich kleiner Stromstärke. Entsprechend den schon oben gemachten Feststellungen ist also das Eigenpotential einer Elektrode der Mindestbetrag, von welchem an eine an ihr

[1]) Vgl. F. G. COTTRELL, Zeitschr. phys. Ch. 42, 385 (1903).
[2]) Vgl. E. BRUNNER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 56 (1904).

dauernden Stromdurchgang bewirkende Polarisierung möglich ist. Überschreitet man andererseits bei der Polarisierung einer Elektrode deren Eigenpotential allmählich immer mehr, so sind die zu erzielenden Stromstärken keine beliebig großen, sondern sie hängen — auch bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten — vom Elektrodenpotential ab und steigen, wie es die oben gepflogenen Überlegungen lehren, rasch und zwar etwa im Sinne einer logarithmischen Funktion (vgl. Fig. 58) mit dem Elektrodenpotential an.

Schickt man eine konstante Stromstärke durch eine Elektrode, so wird nach dem oben Gesagten deren Potential sehr verschiedene Werte annehmen können, je nachdem die Versuchsbedingungen das Eintreten größerer oder geringerer Verarmung in der weiteren Umgebung der Elektrode gestatten; bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten wird für sonst gegebene Bedingungen der kleinste Potentialwert vorliegen. Der den Versuchsbedingungen entsprechende Potentialwert wird nicht sofort bei Beginn der Elektrolyse erreicht, sondern es bedarf hierzu einer meist kurzen Zeit, damit in dem Gegenspiel zwischen Ionenverbrauch an der Elektrode und Ionennachlieferung nach der Elektrode ein stationärer Zustand erreicht wird. Dieser Zustand besteht, wie wir sahen, darin, daß dicht an der Elektrode eine verhältnismäßig verdünnte Lösungsschicht vorliegt. Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Ionenmengen bestimmt und durch Überführung immer nur ein bestimmter Bruchteil derselben in der gleichen Zeit vom Strome an die Elektrode ersetzt wird, ist die dicht an dieser sich einstellende Konzentrationsverminderung um so größer, je höher die Stromstärke ist. Eine gegebene Stromstärke bewirkt aber eine um so größere Verdünnung, je kleiner die Elektrodenfläche ist, aus welcher der Strom austritt, je größere Stromdichte also an der Elektrode herrscht. Der unmittelbar an einer stromdurchflossenen Elektrode dauernd herrschende osmotische Druck der hier zur Abscheidung gelangenden Ionen ist also eine Funktion der Stromdichte, und kann allgemein durch den Ausdruck $p[1 - af(D)]$ wiedergegeben werden, wo $f(D)$ eine Funktion der Stromdichte und a ein von den Versuchsbedingungen bestimmter Proportionalitätsfaktor ist. Bei konstanter Elektrodengröße kann natürlich statt der Stromdichte die Stromstärke gesetzt werden. Das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode, an welcher etwa Metallabscheidung mit der Stromdichte D stattfindet, kann also durch

$$+\varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{P}{p[1 - af(D)]}$$

ausgedrückt werden. Was von einer Elektrode gilt, bezieht sich natürlich auch auf die Gegenelektrode; es folgt also, daß die Polarisationsspannung von der Stromdichte an den Elektroden und der Bewegung des Elektrolyten abhängt; da aber diese Einflüsse im Logarithmus stehen, werden sie keine verhältnismäßig großen Änderungen der Polarisationsspannung bewirken. Deren Abhängigkeit vom Logarithmus der Stromstärke hat JAHN[1]) für die Elektrolyse von Schwefelsäure- und Alkalisulfatlösungen experimentell erwiesen.

Bei der praktischen Ausführung von Elektrolysen verfährt man in der Weise, daß man eine über der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegende Klemmenspannung an die Elektroden der Zelle von einer äußeren Stromquelle aus anlegt. Dann wird im ersten Augenblick die Differenz beider Spannungen zur Überwindung des Elektrolytwiderstandes verfügbar sein und mit diesem die Stromstärke bestimmen. Letztere führt zu einer ihr entsprechenden Steigerung der Polarisationsspannung. Dadurch geht, wenn man die Klemmenspannung unverändert hält, allmählich die Stromstärke zurück, und damit werden auch die weiteren Änderungen der Polarisationsspannungen geringer, bis schließlich ein stationärer Zustand

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 26, 408 (1898).

eintritt. Um mit konstanter Stromstärke zu arbeiten, muß man also durch Erhöhung der Klemmenspannung den Änderungen der Polarisationsspannung folgen. Will man ein bestimmtes Potential an einer gegebenen stromdurchflossenen Elektrode aufrecht erhalten, so wird man das erreichen, indem man die Stromstärke, bzw. Stromdichte, aufsucht, welche diesem Potential entspricht. Dann ist das Potential der Gegenelektrode außer durch den sich an ihr abspielenden Vorgang durch jene Stromstärke bedingt und kann willkürlich nur noch durch Änderung der Oberflächengröße der Gegenelektrode, also durch Änderung der Stromdichte an ihr, beeinflußt werden. Oft betreibt man eine Elektrolyse nur des Kathoden- oder nur des Anodenvorganges wegen; dann stellt man ihren Verlauf auf ein bestimmtes Kathoden- oder Anodenpotential ein.

Für die Beurteilung des Verlaufes elektrolytischer Vorgänge ist es von großer Bedeutung, das an einer stromdurchflossenen Elektrode herrschende Potential unmittelbar zu bestimmen. Würde man hierzu das Verbindungsrohr der Bezugselektrode im Elektrolyten in eine endliche Entfernung von der Elektrode bringen, deren Potential man unter Stromdurchgang bestimmen will, so würde man nicht nur den Spannungssprung zwischen ihr und dem unmittelbar angrenzenden Elektrolyten messen, sondern zugeich auch das im Elektrolyten zwischen der zu untersuchenden Elektrode und der Einmündung der Bezugselektrode durch den Elektrolytwiderstand bedingte Spannungsgefälle JW. Man muß daher entweder die Einrichtung so treffen, daß man diesen Betrag genau in Rechnung setzen kann[1]), oder zweckmäßiger so, daß er verschwindet, daß man nämlich die Mündung des zur Vergleichselektrode führenden Verbindungsrohres möglichst dicht auf die Elektrodenfläche bringt, an der man das Potential messen will. F. Haber[2]) zieht zu diesem Zwecke, einem Vorschlage H. Luggins folgend, das Ende des Heberrohres einer Bezugselektrode zu einem gebogenen kapillaren Faden aus, dessen Mündung sehr dicht an die zu messende Elektrode anzulegen ist. Nicht ganz so genau, aber für viele Fälle ausreichend und bequemer in der Handhabung ist es, an der Rückwand der Elektrode auf den Rand einer Durchbohrung derselben die Mündung eines rechtwinklig nach oben gebogenen Glasrohres aufzukitten[3]) oder aufzuschmelzen[4]) und in dessen nach oben gerichteten Teil das Anschlußrohr der Bezugselektrode einzutauchen. Die Anordnung für eine hiernach unter Messung des Potentials an einer Elektrode durchzuführende Elektrolyse ist durch Fig. 59 angedeutet; an der Elektrode A soll während Stromdurchganges das Potential gemessen werden, während der Rührer R überall im Elektrolyten möglichst gleichmäßige Konzentration aufrecht erhält. Eine Vorrichtung, um eine entsprechende Untersuchungsweise auch für Elektrolysen im technischen Großbetriebe anzuwenden, ist noch nicht gefunden. Ihre Ausarbeitung wäre von großer Bedeutung.

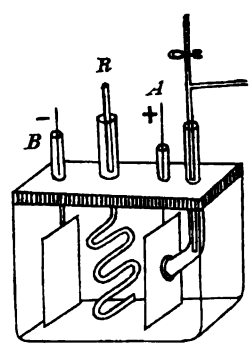


Fig. 59.

Mangels einer solchen Methode hat sich der Gebrauch eingebürgert, anstatt des während einer Elektrolyse an einer Elektrode herrschenden Potentials die mit diesem so eng zusammenhängende Stromdichte an dieser Elektrode zur Kennzeichnung der Arbeitsbedingungen anzugeben. Man bezeichnet die an der Kathode herrschende Stromdichte mit D_K, die an der Anode mit D_A und mißt sie in Ampere auf 1 qcm. Man tut aber gut, sich gegenwärtig zu halten, daß dieser Ersatz der primär für Elektrodenvorgänge maßgebenden Größe des Elek-

[1]) Vgl. E. Wehrlin, Zeitschr. Elektroch. 3, 450 (1897) und 6, 409 (1900).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 32, 207 (1900).
[3]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 4, 507 (1898).
[4]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

trodenpotentials durch eine andere von ihr, und zwar gar nicht in einfacher Weise abhängige Größe nur ein Notbehelf ist. Kann man doch z. B. bei derselben Stromdichte je nach der Lebhaftigkeit der Bewegung des Elektrolyten ganz verschiedene Potentiale an einer gegebenen Elektrode erhalten.

4. Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge.

Es wurde oben erörtert, daß eine Polarisierung einer Elektrode über deren Eigenpotential hinaus einen starken Stromdurchgang veranlassen muß. Das kann aber nur eintreten unter der Voraussetzung, daß dem Zustandekommen der der Potentialverschiebung entsprechenden Konzentrationsverschiebung keine Hindernisse entgegenstehen. Es soll nun untersucht werden, ob diese Voraussetzung immer zutrifft, und welche Folgen es hat, wenn sie nicht gilt.

Offenbar kommt die genannte Voraussetzung darauf hinaus, daß der elektrolytische Vorgang — denken wir wieder an die Abscheidung von Metallen, z. B. Kadmium — unendlich schnell sich vollzieht. Dieser Vorgang besteht nun aus mindestens zwei Teilvorgängen: es ist nach $Cd'' + 2\ominus \rightarrow Cd$ das Metall abzuscheiden, und das dadurch in der Lösung gestörte Gleichgewicht $CdSO_4 \leftrightarrows Cd'' + SO_4''$ zugunsten von Cd'' wieder herzustellen.

Daß die Entladung der vorhandenen Ionen anders als mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht, hat man zurzeit keinen Anlaß, zu vermuten [1]). Anders dagegen ist es mit der Nachbildungsgeschwindigkeit von Ionen aus undissoziierten Molekeln oder aus komplexen Ionen. Daß diese unter Umständen meßbare Zeit in Anspruch nehmen kann, scheinen Versuche von M. Le Blanc und K. Schick [2]) darzutun, bei welchen diese eine Kaliumkupfercyanürlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysierten mit Wechselströmen von verschiedener Wechselzahl in der Minute. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankali gibt der genannte Elektrolyt an der Kathode nur Wasserstoff, da dann im Gleichgewicht $CuCy_2' \rightleftarrows Cu' + 2\,Cy_2'$ bzw. dem analogen Gleichgewicht noch komplexerer Anionen so wenig Cu' vorhanden sind, daß die H'-Entladung leichter als die Cu'-Entladung erfolgt. An der Anode geht Kupfer als Cu' in Lösung; diese Cu' begeben sich dann mit den Cy' in das genannte Gleichgewicht. Ist dieser Vorgang vollzogen, so wird, wenn beim Stromwechsel die Anode Kathode wird, kein Kupfer wieder abgeschieden, sondern nur Wasserstoff; ist das Cu' aber noch nicht oder noch nicht vollständig mit Cy' ins Gleichgewicht getreten, so wird es im Augenblick der kathodischen Polarisierung wieder abgeschieden, die Gewichtsabnahme der Kupferelektrode muß kleiner sein als derjenigen Strommenge entspricht, mit welcher sie anodisch polarisiert wurde. Tatsächlich ergab sich, daß bei wenigen Tausend Wechseln in der Minute das Kupfer fast genau der Strommenge entsprechend in Lösung ging, während bei 20000 bis 40000 Wechseln die gelöste Kupfermenge viel kleiner war. Jetzt ist also, wie man annehmen darf, die Zeit eines Stromwechsels zu klein, als daß das vom vorangehenden Stromstoß in Lösung geführte Cu' hier mit den Cy' ganz in das Gleichgewicht getreten wäre. Umgekehrt wird natürlich auch die Nachlieferung von Cu' aus $CuCy_2'$ Zeit brauchen, wenn jene, wie es bei kleinem Cyankaliüberschuß der Fall ist, an der Kathode entladen werden [3]).

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 40, 52 (1902).

[2]) Zeitschr. phys. Ch. 46, 213, Zeitschr. Elektroch. 9, 636 (1903).

[3]) Folgt man den wichtigen Überlegungen von F. Haber (Fußnote S. 107), nach denen die oft sehr kleinen, mit hoch komplexen Ionen im Gleichgewicht befindlichen Metallionenkonzentrationen nicht unmittelbar potentialbestimmend sein können, so darf man diese auch umgekehrt nicht als das Material für die elektrolytische Metallabscheidung aus solchen Lösungen ansehen. Wie aber nach Haber das Potential von Metallen in hoch komplexen Salzen durch die komplexen Ionen selbst bestimmt wird, so darf man auch annehmen, daß die elektrolytische Abscheidung des Metalles unmittelbar aus den komplexen Ionen erfolgt, in obigem Falle z. B.

Findet nun in einem Fall die Nachlieferung der an einer Elektrode verbrauchten Ionen nur langsam statt, so wird offenbar bei einer bestimmten Polarisierung in der Zeiteinheit von diesen Ionen eine kleinere Anzahl zur Entladung kommen, als wenn diese Nachlieferung momentan verliefe, es wird also durch die Langsamkeit des Teilvorganges auch der an sich momentan verlaufende Entladungsvorgang verzögert, da die Materiallieferung für ihn verlangsamt wird. Es wird also die auf der Geschwindigkeit, mit welcher Ionen sich entladen, beruhender Stromstärke bei gegebenem Potential kleiner werden, wenn nur ein für den Elektrodenvorgang mitbestimmender Teilvorgang langsam verläuft, bzw. wird dann einer bestimmten Stromstärke ein höheres Potential entsprechen müssen, als es der Fall wäre, wenn auch alle Teilvorgänge äußerst rasch verliefen. Verzögerte chemische Nachlieferung von Ionen wirkt also in demselben Sinne wie verzögerte mechanische Nachlieferung durch langsame Diffusion.

Von der Richtigkeit der letzteren Schlüsse bezüglich Stromstärke und Potential überzeugt man sich auch durch folgende, sehr übersichtliche Betrachtungsweise von BERTHOLLET und W. NERNST [1]). Für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann man ähnlich dem für die in einem Stromkreise herrschende Stromstärke maßgebenden Ohmschen Gesetz die folgende Beziehung aufstellen:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft der Reaktion}}{\text{Reaktionswiderstand}} .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit durch einen chemischen Vorgang umgesetzte Substanzmenge, ist danach um so größer, je höher die Triebkraft des reagierenden Systems, die Änderung der freien Energie bei dem Vorgange ist, und je kleiner die der Betätigung dieser Triebkraft entgegenstehenden Reaktionswiderstände sind.

Die Natur des Reaktionswiderstandes kennen wir zurzeit ebensowenig wie z. B. die des elektrischen Widerstandes von Metallen, doch wissen wir, daß die unter diesem Worte zusammengefaßten Einflüsse oft so mächtig sind, daß sie ein System von solcher Reaktionsfähigkeit wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur im Knallgase reaktionslos machen, ganz so wie z. B. ein galvanisches Element, welches ohne Schließungskreis ist und nur von Luft umgeben ist, stromlos bleibt, da deren Leitungswiderstand sehr groß ist. Die Reaktionswiderstände werden stets durch Temperatursteigerung stark vermindert und können durch die Gegenwart gewisser Stoffe — im obigen Falle z. B. durch Platinschwarz — bald sehr vermindert, bald auch erhöht werden. Diese Wirkungen sind die oben schon erwähnten katalytischen Beeinflussungen chemischer Vorgänge.

Da die Geschwindigkeit elektrochemischer Vorgänge und die Stromstärke sich gegenseitig bedingen, so wird diese für einen bestimmten Vorgang bei gegebener Triebkraft, welche hier dem Abstande des Potentials der polarisierten Elektrode vom Gleichgewichtspotential dieser Elektrode entspricht, um so kleiner sein, je größer die Reaktionswiderstände sind; bzw. eine bestimmte Stromstärke wird eine um so stärkere Polarisierung einer Elektrode erfordern, je größere Reaktionswiderstände dem an ihr durchzuführenden chemischen Vorgange entgegenstehen.

Zur Erläuterung dieser Verhältnisse können folgende Angaben [2]) dienen; sie beziehen sich gerade auf die soeben erörterten Cyanidlösungen und zeigen, wie

---

im Sinne der Gleichung: $Cu\,Cy_2' + \ominus \rightarrow Cu + 2\,Cy'$. Ein derartiger Vorgang kann zu seiner Vollendung einer gewissen Zeit bedürfen, und muß sich in seinem Verlaufe ganz so gestalten, als ob die Kupferabscheidung so verliefe, daß aus $Cu\,Cy_2'$ zunächst Cu' mit beschränkter Geschwindigkeit gebildet, und dann momentan entladen würden.

[1]) Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 656. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II (2), S. 200.

[2]) Nach Bestimmungen von G. COFFETTI und von F. SPITZER im Dresdener Laboratorium.

viel stärkere kathodische Polarisierungen hier zum Stromdurchgang, zur Metallabscheidung erforderlich sind, als in den Lösungen einfacher Salze, wo keine Verzögerung in der Nachlieferung der Ionen anzunehmen ist:

Stromdichte	Kathodenpotentiale in Kupferlösungen		Zinklösungen	
	n-$CuSO_4$	$\frac{1}{10}$-molar K_2CuCy_3	n-$ZnSO_4$	$\frac{1}{10}$-molar K_2ZnCy_4
0 (Gleichgewichtspotential)	−0,302 Volt	+0,610 Volt	+0,795 Volt	+1,033 Volt
0,001 Amp/qcm	−0,25 „	+0,77 „	+0,84 „	+1,12 „
0,003 Amp/qcm	−0,23 „	+1,11 „	+0,86 „	+1,25 „

Man sieht, wie die zur Zinkabscheidung, noch mehr die zur Kupferabscheidung erforderlichen Kathodenpotentiale in Cyanidlösungen bei steigender Stromdichte sich von den Gleichgewichtspotentialen viel weiter entfernen als in Sulfatlösungen. Dabei findet die Abscheidung von Kupfer und Zink aus jenen Lösungen nur mit 60 bis 70 %, aus diesen aber mit fast 100 % statt; es ist also in Wirklichkeit dort die Stromdichte, mit der die Metallabscheidung sich vollzieht, noch geringer als die angegebene. Eine unter diesen Gesichtspunkten durchgeführte systematische Untersuchung der Metallabscheidung aus ihren Komplexsalzlösungen fehlt noch gänzlich.

Ihrer Natur nach vielleicht verschieden von den auf chemischen Reaktionswiderständen oder auf der Langsamkeit der Diffusion beruhenden Potentialsteigerungen sind die merkwürdigen Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse an gasentwickelnden Elektroden oft sehr viel höhere Potentiale für einen Vorgang sich ausbilden lassen, als man nach dessen Eigenpotential erwarten sollte. Im folgenden Kapitel wird hiervon mehr die Rede sein.

5. Elektrolyse bei Anwesenheit verschiedener Kationen oder Anionen.

Bisher wurde bei den Betrachtungen über die Elektrolysenpotentiale nur das Vorhandensein einer Art von Kationen bzw. Anionen angenommen. Dieser Fall läßt sich streng genommen in wässeriger Lösung nie ganz verwirklichen, da stets neben den Ionen der gelösten Stoffe mindestens diejenigen des Wassers vorhanden sind. Betrachten wir nun den Fall, daß die gleichzeitig anwesenden Ionen in nicht allzu verschiedener Konzentration vorliegen, daß mehrere Metallsalze in der Lösung zugegen sind. Wird jetzt eine von Null an steigende Spannung zwischen den Elektroden erzeugt, so wird Stromdurchgang erfolgen, sobald an jeder Elektrode dasjenige Potential erreicht ist, bei welchem das leichtest abscheidbare der vorhandenen Ionen entladen werden kann. Wären z. B. Zinkchlorid und Kadmiumsulfat gleichzeitig der Lösung zugesetzt worden, so sind, wie die Spannungsreihe lehrt, von den Kationen die des Kadmiums die leichter entladbaren, während, wie aus der von Le Blanc gemachten Beobachtung, daß stets das Chlorid eines Metalles eine geringere Zersetzungsspannung erfordert als das Sulfat, folgt, die zur Chlorabscheidung notwendige anodische Arbeit geringer ist als die zur Sauerstoffentwicklung aus Sulfatlösungen. Es wird also Elektrolyse beginnen, sobald an der Kathode das Kadmiumpotential, an der Anode das Chlorpotential erreicht ist, und sie wird Kadmium und Chlor liefern.

Dies Beispiel erläutert auch wiederholt den großen Unterschied zwischen Stromleitung und Elektrolyse. An ersterer nehmen alle vorhandenen Ionenarten nach Maßgabe ihrer Konzentration und Beweglichkeit teil, an letzterer aber nur eine gewisse, nach den Potentialverhältnissen sich ergebende Auswahl. Trotzdem

daß im oben besprochenen Beispiel sowohl $Zn^{\cdot\cdot}$ wie $Cd^{\cdot\cdot}$ nach der Kathode, sowohl Cl' wie SO_4'' nach der Anode wandern, unterliegen zunächst nur die $Cd^{\cdot\cdot}$ und Cl' der elektrolytischen Abscheidung.

Sind, wie angenommen, diese beiden Ionenarten in nicht zu geringer Konzentration vorhanden, so wird zumal bei hinreichender Bewegung der Lösung auch bei größerer Stromstärke ihre Entladung ausschließlich vor sich gehen und den Strombedarf decken. Wenn aber durch diese Abscheidungen der Elektrolyt immer mehr an Cl' und $Cd^{\cdot\cdot}$ verarmt, so muß, wenn die Stromstärke konstant bleiben soll, schließlich das Kathodenpotential bis auf den zur $Zn^{\cdot\cdot}$-Entladung erforderlichen Wert gesteigert werden, sobald die an der Kathode vorhandenen $Cd^{\cdot\cdot}$ nicht mehr vollauf genügen, um die der Stromstärke entsprechende Metallmenge zu liefern. Jetzt wird sich neben Kadmium auch Zink abscheiden, und zwar in immer wachsendem Umfange, je mehr das Kadmium aus der Lösung verschwindet. Ähnlich kann sich in dem gedachten Falle an der Anode dem Chlor im Fortgange der Elektrolyse Sauerstoff beimischen. Die Vorgänge an den beiden Elektroden sind aber dabei wieder ganz unabhängig voneinander.

Der Gesamtverlauf der Erscheinungen bei gleichzeitiger Anwesenheit etwa von zwei Kationen, dem leichter entladbaren Kation I und dem schwerer entladbaren Kation II, kann durch nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 60) erläutert werden. In ihr ist die Zeit, während welcher die Elektrolyse bei konstanter Stromstärke verläuft, als Abszisse eingetragen, während die Ordinaten für die Kurve ABC das Kathodenpotential, für die Kurve DFG aber die gesamte abgeschiedene Menge von Kation I bedeuten. Die Gerade DE stellt die Menge dieses Kations dar, welche von ihm nach der durch den Elektrolyten gegangenen Strommenge abgeschieden sein müßte, die Gerade HG bezeichnet die insgesamt von dem leichter abscheidbaren Kation I vorhandene Menge. Man sieht, wie anfangs das Kathodenpotential etwa konstant und zwar auf dem zur Entladung von Kation I genügenden Werte bleibt, und dieses in quantitativer Stromausbeute gefällt wird, bis dann seine Menge nicht mehr ausreicht, den Strombedarf zu decken, das Potential auf den für Entladung von Kation II erforderlichen, durch den zweiten horizontalen Teil von ABC angedeuteten Wert hinaufeilt, und nun die Stromausbeute an Kation II immer mehr steigt, die an Kation I immer mehr abnimmt und gegen Null konvergiert, indem dieses Kation schließlich vom Strom quantitativ der Lösung entzogen wird [1]).

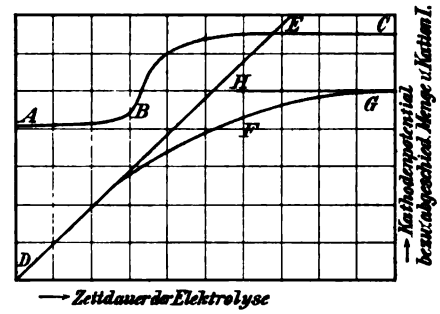


Fig. 60.

Der Eintritt der Mitentladung eines schwerer entladbaren Ions — es sei immer an Kationen gedacht — wird nicht allein von der Konzentration abhängen, in welcher das leichter entladbare Ion in der Lösung enthalten ist, sondern vor allem von derjenigen, in welcher es dicht an der Kathode vorhanden ist, er wird also um so eher erfolgen, je höher die angewandte Stromdichte und je geringer die Bewegung des Elektrolyten ist, je näher dadurch von Anfang an das Kathodenpotential dem zur Abscheidung des schwerer entladbaren Ions erforderlichen Betrage liegt.

Einige Beispiele mögen diese für praktische Elektrolysen sehr wichtigen Beziehungen erläutern. Sei als Elektrolyt eine 0,5 prozentige Kupfersulfatlösung (0,16-normal) gegeben, welche durch freie Schwefelsäure etwa 0,1-normal ist,

[1]) Vgl. J. SIEGRIST, Zeitschr. anorg. Ch. 26, 273 (1901), auch Zeitschr. Elektroch. 7, 268 (1900).

so ist die Kathode um etwa 0,32 Volt stärker zu polarisieren, wenn statt oder neben Kupfer auch Wasserstoff abgeschieden werden soll. Diese Steigerung des Potentials würde einer Verminderung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration an der Kathode auf 10^{-12}-normal entsprechen; sobald eine so weitgehende Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ nach Abscheidung der in jedem Augenblick an die Kathode diffundierenden $Cu^{\cdot\cdot}$ eintreten kann, ist auch die Möglichkeit der $H^{\cdot}$-Entladung gegeben. Ist die Kathode eine horizontale Quecksilberfläche, so tritt bei völliger Ruhe des Elektrolyten und bei $D_K = 0{,}0935$ Amp/qcm bereits zu Beginn der Elektrolyse eine $^1/_4$ der Strommenge entsprechende Wasserstoffentwicklung ein, während diese bei $D_K = 0{,}03$ Amp/qcm noch nicht bemerkbar ist. Sie kann aber auch im ersteren Falle durch Bewegung der Lösung wieder beseitigt werden, doch muß hierfür ein dicht über der Kathode angebrachter, rotierender Rührer etwa 540 Umdrehungen in der Minute machen[1]).

Ist die Kathodenoberfläche aber nicht glatt, so ist die Beseitigung allzu hoher Konzentrationsänderungen an einer Elektrode viel leichter. Silber scheidet sich aus salpetersaurer Lösung in Nadeln, also mit sehr beträchtlicher Oberfläche, ab. Enthält ein Elektrolyt 0,5 % *Ag*, 5,0 % *Cu* als Nitrate und 3 % freie Salpetersäure, so wird bei $D_K = 0{,}02$ Amp/qcm sowohl an wagerecht wie an senkrecht gestellter Kathode nur Silber abgeschieden. Bei 0,03 Amp/qcm genügt bei gewöhnlicher Temperatur auch bei horizontaler Anordnung der Kathode am Boden des Elektrolysiergefäßes die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung, um ein Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa 0,3 Volt zu verhindern. An senkrecht gestellter Kathode aber fällt kupferhaltiges Silber aus, da hier die an Silber verarmte Lösung längs der Kathode aufsteigt; doch genügt schon ein mit der Hand auszuführendes und zwar zweckmäßig horizontal längs der Kathode hin und her gehendes Rühren, um wieder bei vermindertem Potential reines Silber zu erhalten[2]).

In ähnlicher Weise beeinflußt oft die Elektrodenanordnung und die Art der Bewegung des Elektrolyten ähnlich wie die Stromdichte den Gang von Elektrolysen. Sobald diese selbst lebhafte Gasentwicklung gibt und damit von selbst starke Flüssigkeitsbewegung veranlaßt, müssen die ersteren Einflüsse gegenüber dem der Stromdichte zurücktreten.

6. Der Reststrom, Depolarisatoren.

Die bisherigen Betrachtungen über Zersetzungspotentiale gingen stets von der Auffassung aus, daß, solange eine Elektrode nicht das Potential erreicht hat, welches der an ihr abzuscheidende Stoff gegen den vorhandenen Elektrolyten zu eigen hat, diese Abscheidung ganz ausgeschlossen sei. Das ist nun aber nur dann zutreffend, wenn der abzuscheidende Stoff sich bereits vor der Elektrolyse auf der betreffenden Elektrode befindet, und wenn er gegen den Elektrolyten nur ein einziges Gleichgewichtspotential bei gegebener Temperatur aufweist, wie es die Metalle tun. Für das Potential solcher Stoffe aber, welche wie etwa die Halogene, als freie Elemente mit wechselnder Konzentration im Elektrolyten und an der Elektrode auftreten können, sahen wir, daß die Nernstsche Formel

$$-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log k \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

gegenüber dem gleichen Elektrolyten, also dem gleichen Betrage von $c_{X'}$, für wechselnde Werte der Konzentration des freien Halogens, also von c_{X_2}, sehr verschiedene Potentiale erwarten läßt. Daraus folgt, daß ein Halogen auch bei

[1]) H. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 35, 641 (1900).
[2]) Im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von A. Chilesotti.

sehr verschiedenen Potentialen abgeschieden werden kann; doch hat der Verlauf der Abscheidung seine Besonderheiten, solange noch nicht das der mit dem freien Halogen gesättigten Lösung entsprechende Potential erreicht ist.

Denken wir uns, es werde eine in eine Salzsäurelösung tauchende Platinelektrode (etwa gegenüber einer mit Wasserstoff vorher gesättigten und auf dem zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potential gehaltenen Kathode) auf ein Potential polarisiert, welches etwa 0,1 Volt unter dem der Sättigung dieser Lösung mit Chlor entsprechenden liegt, so wird Stromdurchgang erfolgen, so lange bis an der Elektrode die zu diesem Potential gehörende kleine Konzentration des freien Chlors erzeugt ist. Dieser Zustand wird schnell erreicht sein und weiteren Stromdurchgang zunächst ausschließen; es wird also nur ein kurzer Stromstoß erfolgen. Damit wäre die Erscheinung beendet, wenn die kleine Menge des nahe an der Elektrode ausgeschiedenen freien Chlors hier verharrte. Da es aber dauernd in die weitere Lösung fortdiffundiert, wird nach dem ersten Stromstoß die Stromstärke nicht völlig auf Null herabgehen, sondern nur auf einen freilich sehr kleinen Wert sich vermindern, welcher offenbar von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher das freie Chlor aus der Elektrodennähe fortdiffundiert, und mit der es vom Strome nachgeliefert werden muß, soll das Potential der Anode konstant bleiben. Solche Ströme nennt man Restströme[1]). Steigert man nun das Anodenpotential, aber immer noch ohne das der Chlorsättigung entsprechende Potential zu erreichen, so wird nun ein kräftigerer Stromstoß als vorher erfolgen, aber alsbald wieder die Stärke des Stromes auf einen kleinen, aber dem zuerst schließlich erreichten etwas überlegenen Wert herabgehen, der wieder nur von den Diffusionserscheinungen beherrscht wird und nicht ohne Rücksicht auf diese beliebig gesteigert werden kann. Erst wenn das der Sättigung der Lösung mit Chlor entsprechende Potential der Anode erteilt ist, kann dauernd Strom von reichlicherem Betrage die Elektrode passieren. Denn sobald jetzt die Lösung mit Chlor gesättigt ist, entweicht dieses in die Atmosphäre und macht beliebig rasch vom Strome nachgelieferten Mengen Platz. Bei Jodwasserstofflösungen ist ähnlich das Anodenpotential, von welchem ab größere Stromstärken dauernd von der Anode in die Lösung treten können, durch den Beginn der Kristallisation des Jods bestimmt.

Was hier vom Chlor dargetan wurde, gilt offenbar für alle elektrolytisch abgeschiedenen Gase, also insbesondere auch für Wasserstoff und Sauerstoff, von denen im folgenden Kapitel eingehend zu handeln sein wird. Wäre es nun möglich, z. B. die Konzentration des freien Wasserstoffs an der Elektrode, welche ja stets auch mit einer entsprechenden in der Elektrode korrespondiert, sehr schnell immer wieder zu vermindern, bevor das zur Entwicklung freien Wasserstoffs erforderliche Potential erreicht ist, so würde auch unterhalb dieses Potentials reichlicher Stromdurchgang unter Entladung von Wasserstoffionen möglich sein. Die Diffusion des gelösten Wasserstoffs läßt sich in einem hierzu ausreichenden Maße nicht beschleunigen. Dagegen besteht die Tatsache, daß viele sauerstoffreiche Körper, Oxydationsmittel, elektrolytisch in einer Kathode abgeschiedenen Wasserstoff von sehr kleinen Drucken mit großer Geschwindigkeit chemisch verbrauchen können, indem sie von ihm reduziert werden. Die Gegenwart derartiger Depolarisatoren erlaubt dann, daß eine Lösung, welche ohne solche Körper erst bei dem zur Wasserstoffentwicklung aus ihr ausreichenden Kathodenpotential reichlichen Stromdurchgang erlauben würde, das schon bei einem erheblich niederen Potential tut; statt gasförmigem Wasserstoff wird dann vom Strome an der Kathode ein Reduktionsprodukt und Wasser geliefert. Ganz ähnlich kann auch die elektrolytische Sauerstoffentwicklung durch Reduktionsmittel eine Depolarisation erfahren, indem der Strom oxydierende Wirkungen an der Anode hervorruft. Auf

[1]) Zu ihrer Theorie vgl. H. DANNEEL, Zeitschr. Elektroch. 4, 211 und 227 (1897).

die sehr wichtigen Erscheinungsreihen der elektrolytischen Reduktion und Oxydation wird in späteren Kapiteln näher einzugehen sein.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der Gase stehen, wie gesagt, die Metalle. Aber bei näherem Zusehen erscheint dieser Unterschied nur als ein relativer. Ein reines Metall gibt allerdings gegenüber einem bestimmten Elektrolyten und bei gegebener Temperatur nur einen einzigen Potentialwert, da es hinsichtlich seiner Konzentration ganz genau definiert ist. Wird aber ein Metall auf einem als Kathode dienenden fremden Metall, z. B. Zink auf Platin, vom Strome niedergeschlagen, so kann es sich mit diesem legieren, in seiner Oberflächenschicht sich mit allmählich zunehmender Konzentration lösen. Hierzu werden wiederum Kathodenpotentiale ausreichen, welche unter dem im Zustande der Reinheit von dem niedergeschlagenen Metalle gegen die Lösung gezeigten Gleichgewichtspotentiale liegen. Da die Diffusion in festen Stoffen nur äußerst träge erfolgt, können es freilich nur sehr kleine Metallmengen sein, welche auf solche Weise in veränderlicher Konzentration vom Strome abgeschieden werden. Tatsächlich hat auch A. Overbeck[1]) nachgewiesen, daß ein Platinblech, auf welchem nur Spuren eines Metalles galvanisch niedergeschlagen sind, ein Potential zeigt, welches unter dem des reinen Metalles liegt. Man wird also auch das Auftreten kleiner Stromstöße, sowie äußerst kleiner Restströme beobachten, wenn man an einer aus einem fremden Metall bestehenden Kathode eine Metallsalzlösung mit allmählich gesteigerten, aber unterhalb des Eigenpotentials des niedergeschlagenen Metalles liegenden Kathodenpotentialen zu elektrolysieren sucht. In stärkerem Maße kann die depolarisierende Wirkung eines Metalles auf die Abscheidung eines anderen offenbar dann hervortreten, wenn die Oberfläche des ersteren immer wieder erneuert wird; dies ist der Fall, wenn auch das erstere Metall in der Lösung vorhanden ist und aus dieser neben dem anderen vom Strome gefällt wird. Dieser auch praktisch wichtige Fall wird im folgenden an mehrfachen Beispielen hervortreten (Kap. 11, 1b; Kap. 12, 2b, II)[2]).

[1]) Wied. Ann. 31, 337 (1887).

[2]) Vgl. auch W. Reinders, Zeitschr. phys. Ch. 42, 225 (1903).

Kapitel 10.

Die elektrolytische Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Zersetzungsspannung des Wassers.

Viele Elektrolyte, wie die Lösungen zahlreicher Säuren und Basen, geben an unangreifbaren Elektroden als einzige Produkte der Elektrolyse freien Wasserstoff und Sauerstoff, also die Bestandteile des Wassers. Diese elektrolytischen Vorgänge sind also die Umkehrung der Erscheinungen in der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette, in welcher, wie wir oben (S. 126) sahen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Wasserbildung verschwinden und gleichzeitig eine EMK von etwa 1,06 Volt geliefert wird. Diese ergab sich nach der Erfahrung wie nach der Theorie als unabhängig von der Art des Elektrolyten, sofern dieser nur die Lösung einer Säure oder einer Basis ist.

Daraus würde folgen, daß auch die elektrolytische Wasserzersetzung bei Anlegen von 1,06 Volt an zwei in eine beliebige Säure oder Basis tauchende Platinelektroden einsetzen müßte, wenn die elektromotorisch wirksame Wasserbildung ein umkehrbarer Vorgang ist. Daß letztere Voraussetzung zutrifft, kann nicht bezweifelt werden, da die Berechnung der EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette aus ihrem Temperaturkoeffizienten — 0,0014 und der Wärmetönung der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2 \times 67520$ cal nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung den beobachteten Wert gibt[1]; dies besagt, daß die als Voraussetzung für die Anwendung jener Gleichung erforderliche Umkehrbarkeit des stromliefernden Vorganges tatsächlich besteht.

Der Versuch dagegen zeigt, daß der Eintritt einer merklichen elektrolytischen Zerlegung des Wassers in Wasserstoff- und Sauerstoffgas meistens eine viel höhere Spannung erfordert als 1,06 Volt. v. HELMHOLTZ[2]) fand, daß zwischen zwei glatten Platinelektroden, welche in Schwefelsäure tauchten, während diese Zelle an ein Manometer angeschlossen und mit Knallgas gefüllt war, bei 10 mm *Hg*-Druck in der Zelle 1,64 Volt und bei 742 mm *Hg*-Druck 1,775 Volt erforderlich waren, damit das Knallgas in der Zelle unter Bläschenbildung in dauerndem, freilich sehr langsamem Strome an den Elektroden sich entwickelte.

Den zweiten Teil der für die elektrolytische Wasserzersetzung aufgestellten theoretischen Forderungen, daß nämlich die hierzu notwendige Spannung unabhängig von der Natur der angewandten Säure oder Basis sein müsse, fand dagegen LE BLANC[3]) bestätigt, als er die Zersetzungsspannungen für die Lösungen vieler Säuren und Basen nach seinem im voraufgehenden Kapitel (S. 161) dargelegten Verfahren ermittelte. Zwischen glatten Platindrähten fand er für die Normal-

[1]) F. J. SMALE, Zeitschr. phys. Ch. 14, 577 (1894); L. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 4, 353 (1898).

[2]) Ber. d. Berl. Akad. 1887, 749.

[3]) Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).

lösungen von folgenden der benutzten Stoffe als Zersetzungsspannung die Werte:

Schwefelsäure	1,67 Volt	Trichloressigsäure . . .	1,51 Volt
Salpetersäure	1,69 „	Natronlauge	1,69 „
Phosphorsäure	1,70 „	Kalilauge	1,67 „
Monochloressigsäure . . .	1,72 „	Ammoniak	1,74 „
Dichloressigsäure	1,66 „	$^1/_4$-n-Methylamin . . .	1,75 „
Malonsäure	1,69 „	$^1/_2$-n-Diäthylamin . . .	1,68 „
Überchlorsäure	1,65 „	$^1/_8$-n-Tetraäthylammonium-	
d-Weinsäure	1,62 „	hydrat	1,74 „

Aus diesen Messungen folgt, daß, solange keine anderen Produkte als Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden vom Strome geliefert werden, die Spannung zur Zersetzung des Wassers an glatten Platinelektroden im Mittel 1,68 Volt beträgt.

Daß für Säuren und Basen dieser Wert im gleichen Maße zutrifft, zeigt, daß der Weg, auf welchem Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen abgeschieden werden, der gleiche ist. Das kann aber kein anderer sein, als daß es die Ionen des Wassers sind, welche bei beginnendem Stromdurchgange entladen werden. Eine auf diesen Vorgängen beruhende elektrolytische Wasserzersetzung bezeichnet man als primär. Als Kationen kommen dafür nur die $H^{\cdot}$ in Frage, als Anionen aber sowohl O'' als auch OH'. Von diesen gehen, zufolge den bei Besprechung der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette gegebenen Ausführungen, unmittelbar nur die O'' in freien Sauerstoff über. Da aber beide Arten der Anionen des Wassers durch das Gleichgewicht $O'' + H_2O \rightleftarrows 2\,OH'$ in Beziehung zueinander stehen, so sind sie in den in diesem Gleichgewicht nebeneinander bestehenden Konzentrationen gleich leicht entladbar, und man kann sich vorstellen, daß entweder nur die O'' entladen und aus OH' immer wieder nachgebildet werden, oder daß beide Anionen gleichzeitig entladen werden, wobei die OH' nach der Gleichung $2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$ freien Sauerstoff liefern müßten[1]). Da die letzteren stark überwiegen, führt man in vereinfachter Form die primäre Sauerstoffentwicklung gewöhnlich allein auf OH'-Entladung zurück; dieser Darstellung wollen wir uns auch im folgenden bedienen.

In den Säuren sind die $H^{\cdot}$ in mehr oder weniger erheblichem Maße vorhanden, dagegen ist hier die Konzentration der OH' sehr gering und dadurch deren Entladung erschwert, während in Alkalilösungen gerade diese Ionen überwiegen, die Konzentration der $H^{\cdot}$ aber entsprechend gering und ihre Abscheidung dadurch einen größeren Arbeitsaufwand erfordert. Da aber für gegebene Temperatur stets $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}$ im Wasser (S. 86) konstant ist, wird in saurer oder alkalischer Lösung stets die Arbeit zur Wasserstoffentwicklung in dem Maße erleichtert oder erschwert, als die Arbeit zur Sauerstoffentwicklung größer oder kleiner wird, die Summe beider Arbeitsbeträge muß also die gleiche sein, wenn die elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff primär erfolgt.

Die Konzentration des $H^{\cdot}$ in n-Alkalilauge und diejenige von OH' in Normallösungen starker Säuren ist von der Größenordnung 10^{-14} (S. 108). Sollten in so verdünnter Lösung diese Ionen mit beliebiger Stromstärke entladen werden, so müßte die von ihnen vorhandene kleine Menge mit sehr hoher Geschwindigkeit aus dem Wasser wieder zurückgebildet werden können, anderenfalls müßte in Alkalilauge das Kathoden-, in Säurelösungen das Anodenpotential so hoch gesteigert werden, bis dort die in großer Menge vorhandenen Alkali-Ionen, hier die vorliegenden Säureanionen neben den Ionen des Wassers in einem der Stromstärke entsprechenden Umfange mit entladen werden können. Tatsächlich findet auch meist solche Potentialsteigerung statt, und wie wir später (Kapitel 11, 1 und 15, 1, c, η)

[1]) Über eine andere Auffassung hierüber s. u. S. 184.

näher darlegen werden, haben wir triftige Gründe zu der Annahme, daß bei etwas höherer Stromdichte aus Alkalilauge kathodisch Alkali-Ionen, aus Säurelösungen Säureanionen vom Strome entladen werden. Die dabei erhaltenen Abscheidungsprodukte sind aber ganz unbeständig und setzen sich, wie man annehmen muß, unmittelbar an der Elektrode alsbald mit dem Wasser um, z. B.

$$K + H_2O \rightarrow KOH + H$$

$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O \quad .$$

Es entsteht also auf diese Weise in Alkalilösung wieder Alkali und in Säurelösung wieder Säure und daneben dieselben gasförmigen Produkte, wie sie auch primär durch Abscheidung der Ionen des Wassers entstanden wären. Nur der Weg, auf welchem sie hier entstehen, ist ein anderer; man bezeichnet die auf diesem Umweg als vor sich gehend zu denkende Abscheidung der Bestandteile des Wassers als die sekundäre. Ihren Eintritt werden wir bei höherer Stromdichte in Alkalilösung an der Kathode, in Säurelösung an der Anode annehmen dürfen, während primäre Knallgasbildung nur wenig über der Zersetzungsspannung des Wassers bei den dort möglichen kleinen Stromdichten statthaben wird.

Ebenso wie die Lösung einer Sauerstoffsäure oder einer Basis wird auch eine anfangs neutrale Lösung eines Alkalisauerstoffsalzes unter Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert. Unter den Umständen, unter welchen diese Gase aus Säuren und Basen primär abgeschieden werden, also in der Nähe der Zersetzungsspannung, wird dies hier auch geschehen. Dann aber hinterlassen die $H^{\cdot}$ im Elektrolyten OH'; da in dieser Alkali-Ionen vorhanden sind, enthält also die Lösung an der Kathode jetzt die Ionen eines Alkalihydrats, die Lösung wird hier alkalisch. Ähnlich tritt durch die von ihren OH' verlassenen $H^{\cdot}$ an der Anode freie Säure auf. Die Entstehung von Alkali und Säure bei der Elektrolyse von Neutralsalzlösungen findet damit ihre Deutung. Wenn nun aber außer H_2 und O_2 noch Alkali und Säure vom Strome erzeugt werden, ist hierzu eine bestimmte Arbeitsgröße erforderlich, was man auch daraus alsbald ersieht, daß in diesem Falle eine Säure-Alkali-Kette (S. 108) sich dem elektrolysierenden Strome entgegenschaltet und ihre Überwindung zu der für die Entwicklung von H_2 und O_2 benötigten Spannung hinzutritt. Demgemäß fand Le Blanc für die Zersetzungsspannung der Alkalisalze starker Säuren 2,20 Volt, ein Wert, welcher natürlich für die Alkalisalze schwächerer Säuren je nach der $H^{\cdot}$-Konzentration, welche diese Säuren erlauben, ein wechselnder sein wird. Bei höheren Stromdichten werden wir gemäß obigen Ausführungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen an beiden Elektroden sekundäre Gasentwicklung annehmen dürfen.

Die merkwürdige Tatsache, daß die zur elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an Platindrähten erforderliche Spannung viel höher ist als die EMK der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, hat zahlreiche Experimentaluntersuchungen veranlaßt, welche auf die Deutung dieses auffallenden Unterschiedes hinarbeiteten. Danach darf man zurzeit die Sachlage im wesentlichen folgendermaßen zusammenfassen:

Legt man an zwei kleine Platinelektroden, welche in luftfreie Schwefelsäure tauchen, eine von Null ab wachsende Spannung an, so beladen sie sich alsbald mit winzigen Mengen von Wasserstoff und bzw. Sauerstoff, deren Vorhandensein A. P. Sokolow[1]) schon bei einer äußeren Spannung von nur 5 Millivolt nachweisen konnte. Wenn nun diese Spannung gesteigert wird, so erhöhen sich damit auch die Drucke, mit denen freier Wasserstoff und Sauerstoff in den Elektroden gelöst sind. Die Überwindung von Atmosphärendruck, also dauernde Entwicklung gegen diesen Druck, ist aber nicht zu erwarten, solange noch nicht die Spannung von 1,06 Volt an die Elektroden angelegt wird. Sobald dieser Wert überschritten

[1]) Wied. Ann. 58, 209 (1896).

wird, sollte nun alsbald die Stromstärke stark ansteigen, indem Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden frei würden. Tatsächlich erfolgt jetzt auch ein im Vergleich zu den vorher auftretenden sehr kleinen Restströmen verstärkter, aber immerhin nur recht geringfügiger Stromdurchgang, wie zuerst v. HELMHOLTZ feststellte[1]). Eine gewisse Verstärkung erfährt dieser Strom, wie LE BLANC[2]) gefunden hat, wenn man statt glatter Platinelektroden platinierte Elektroden anwendet.

Untersucht man, während die elektrolysierende Spannung gesteigert wird, die Lage der Einzelpotentiale der Elektroden, wie es besonders von NERNST und GLASER[3]) nach dem im vorigen Kapitel (S. 163) erörterten Knickpunktverfahren geschehen ist, so findet man, daß an der Kathode lebhafterer Stromdurchtritt erfolgt, sobald ihr Potential gegen den Elektrolyten denjenigen Wert zeigt, welchen eine mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beschickte Wasserstoffelektrode besitzt, und daß an ihr, wenn sie etwa aus einer kleinen Spitze besteht, wenig über diesem Potential Wasserstoffbläschen auftreten, daß also die Wasserstoffentwicklung nahezu umkehrbar an einer Platinkathode vor sich geht.

Anders ist es mit dem Potential der Anode: steigert man die angelegte Spannung über 1,06 Volt hinaus, so ist es, wie zuerst LE BLANC nachwies, lediglich die Anode, deren Potential dadurch eine Steigerung erfährt und mit der fortgesetzt vergrößerten äußeren Spannung anwächst, während zugleich, aber sehr langsam, auch die Stärke des Stromdurchtritts zunimmt. Erlangt dabei das Anodenpotential einen Wert, welcher um 1,68 Volt negativer liegt als das Potential einer in die gerade vorliegende Säure- oder Basislösung tauchenden Wasserstoffelektrode, so beginnt Sauerstoffgas in kleinen Bläschen an der Anode zu erscheinen und der Stromdurchgang nimmt aufs neue an Lebhaftigkeit zu; der Stromdurchgang an der Anode erleidet also sowohl in der Nähe von 1,06 Volt wie besonders bei 1,68 Volt eine erhebliche Zunahme. Es ist wesentlich die Entwicklung des Sauerstoffs in die Atmosphäre, welche bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers ein weit höheres Anodenpotential verlangt, als es dem Potential einer Sauerstoffelektrode unter Atmosphärendruck entspricht, und welche dadurch den hohen Betrag der Zersetzungsspannung des Wassers bedingt.

Auch die geringen Ströme, welche etwa Schwefelsäure durchfließen, während das Anodenpotential die Werte von $-1{,}06$ bis $-1{,}68$ Volt durchläuft, erzeugen an der Anode freien Sauerstoff. Seine Menge ist aber wegen der Kleinheit der Ströme so gering, daß sie im Elektrolyten gelöst bleibt und in diesem immer von der Anode wieder abdiffundieren kann, ehe die Lösung hier mit Sauerstoff gesättigt ist. Gelangt dieser Sauerstoff an die Kathode, so verbindet er sich mit dem hier frei werdenden Wasserstoff und zwar zu Wasserstoffsuperoxyd, der stets als erstes Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs auftretenden Verbindung. Dieser Körper, dessen Entstehung zuerst von M. TRAUBE[4]) bei der Wechselwirkung von gelöstem Sauerstoff und elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff beobachtet wurde, entsteht bei 1,1 Volt während der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer $^8/_9$ der hierbei die Säure durchfließenden kleinen Stromstärke entsprechenden Menge; mit zunehmendem Anodenpotential wird zwar die Menge gelösten Sauerstoffes größer und damit auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds im Elektrolyten, doch steigt diese jetzt so weit, daß es an der Kathode immer reichlicher zu Wasser reduziert wird, seine Stromausbeute dadurch immer kleiner wird[5]). Durch die Wasserstoffsuperoxydbildung wird also der sehr kleine Gesamtbetrag des von etwa 1,06 Volt an entwickelten Wasserstoffgases noch erheblich vermindert. Bei einem

---

[1]) Ber. d. Berl. Akad. 1873, 587; 1883, 647.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 333 (1893).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 4, 374, 397, 424 (1898).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2434 (1882).
[5]) F. RICHARZ und C. LONNES, Zeitschr. phys. Ch. 20, 145 (1896).

äußeren Druck, welcher erheblich kleiner ist als der einer Atmosphäre, entweicht auch bei 1,07 Volt, wie SOKOLOW[1]) fand, aus 25prozentiger Schwefelsäure deutlich und dauernd Gas; dessen Menge war aber so klein, daß sie nach 16 Monaten erst eine Steigerung von 2,53 mm Quecksilberdruck in dem benutzten kleinen Apparat bewirkte. Erst wenn oberhalb 1,68 Volt der entladene Sauerstoff auch gasförmig entweicht, wird der Verbrauch des Wasserstoffs verhältnismäßig klein, und der weitaus größte Teil des vom Strome entladenen Wasserstoffs entwickelt sich auch gasförmig.

Die Gründe für die hohe, zur elektrolytischen Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Wasser erforderlichen Spannung dürfen also darin gesucht werden, daß der elektrolytischen Abscheidung des Sauerstoffs sehr beträchtliche Hindernisse entgegenstehen, welche bei einem Anodenpotential, bei welchem nach dem Eigenpotential des Sauerstoffes von Atmosphärendruck bereits lebhafte Sauerstoffentwicklung möglich wäre, diese zu einer äußerst langsamen machen, und erst durch eine Steigerung des Anodenpotentials um etwa 0,6 Volt so weit zu überwinden sind, daß freier Sauerstoff an einer Platinanode sichtbar wird.

2. Die Überspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung.

Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung kann, wie oben gesagt, bei einem Potential beginnen und regelmäßig weiter verlaufen, welches dicht am Potential einer Wasserstoffelektrode gegen den gleichen Elektrolyten liegt, sie kann also in durchaus umkehrbarer Weise stattfinden. Es hat sich aber herausgestellt, daß dies durchaus nicht allgemein gilt, sondern nur bei Anwendung platinierter Kathoden genau zutrifft. An Kathoden aus anderem Material bedarf es zur Einleitung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung stets einer Spannung, welche mehr oder weniger über dem an platinierter Elektrode für den gleichen Zweck genügenden Potential liegt. Den Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwicklung wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwartenden Mindest-Potential der umkehrbaren Wasserstoffentladung hat W. A. CASPARI[2]), welcher diese Erscheinungen zuerst näher untersuchte, als die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet. Er findet diese Werte, indem er Elektroden meist aus kurzen, dünnen Drähten, anwendet und sie so lange aufsteigend kathodisch polarisiert, bis eben an ihnen die ersten Wasserstoffbläschen sichtbar werden, und jetzt das Kathodenpotential mißt und es mit dem zur umkehrbaren Wasserstoffentwicklung benötigten Potential vergleicht. Diese leicht durch Zufälligkeiten aller Art getrübten Messungen hat E. MÜLLER[3]) wiederholt, sie aber auch durch die nach dem Knickpunktverfahren vorgenommene objektive Feststellung des Kathodenpotentials im Augenblick des lebhafteren Einsetzens der Elektrolyse kontrolliert. In etwas größerem Umfange haben später A. COEHN und K. DANNENBERG[4]) auf dem letzteren Wege die Frage aufs neue experimentell untersucht. Im folgenden sind die bei den einzelnen Messungsreihen in $^1/_1$-n-H_2SO_4 erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt; nur der Wert für Eisen ist gegen Natronlauge bestimmt.

Zieht man, zumal die im allgemeinen gut übereinstimmenden Ergebnisse von E. MÜLLER und von COEHN und DANNENBERG in Betracht, so ergibt sich, daß der Wasserstoff — abgesehen vom Palladium, bei welchem die Bildung von Palladiumwasserstoff das Entladungspotential herabdrückt und erst der spätere

[1]) a. a. O.
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 30, 89 (1899).
[3]) Zeitschr. anorg. Ch. 26, 1 (1900).
[4]) Zeitschr. phys. Ch. 38, 609 (1901).

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs nach dem Auftreten erster Bläschen bestimmt		Überspannung des Wasserstoffs nach dem Knickpunktverfahren bestimmt	
	von CASPARI	von E. MÜLLER	von E. MÜLLER	von COEHN und DANNENBERG
Pt platiniert	0,005 Volt	0,01 Volt	—	0,000 Volt
Au	0,02 „	0,06 „	—	0,05 „
Fe (in *NaOH*)	0,08 „	—	—	0,03 „
Pt poliert	0,09 „	0,07 „	—	—
Ag	0,15 „	0,05 „	0,1 Volt	0,07 „
Ni	0,21 „	0,03 „	—	0,14 „
Cu	0,23 „	0,03 „	− 0,02 „	0,19 „
Pd	0,46 „	0,24 „	—	− 0,26 „
Cd	0,48 „	—	—	—
Sn	0,53 „	0,43 „	—	—
Pb	0,64 „	0,35 „	—	0,36 „
Zn	0,70 „	—	—	—
Hg	0,78 „	0,42 „	—	0,44 „

Zerfall dieser Legierung die Wasserstoffentwicklung erlaubt — an den edleren Metallen und am Eisen und Nickel eine verhältnismäßig kleine, an den unedleren Metallen *Cd*, *Sn*, *Pb*, *Zn* sowie am Quecksilber eine recht beträchtliche Überspannung braucht, um zur elektrolytischen Abscheidung zu gelangen.

Wie aber schon der Unterschied des platinierten und glatten Platins lehrt, hängt die Überspannung nicht allein vom Material sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ab und ist, wie E. MÜLLER auch für Gold, Silber und Zink, STRASSER und GAHL[1]) an Blei nachwiesen, an glatten Flächen stets größer als an rauhen oder feinverteilten Metallen.

Was die Begründung der Überspannung anlangt, so sei zunächst darauf hingewiesen, daß, soweit es sich um unedlere Metalle handelt, die Natur dieser Erscheinungen wenigstens teilweise darin erblickt werden kann, daß die Eigenpotentiale dieser Metalle positiver sind als das des Wasserstoffes. Damit dieser aus der Lösung an ihnen abgeschieden werden kann, muß offenbar der von den Metallen nach der Lösung wirkende Lösungsdruck erst überwunden werden, d. h. eine aus unedlem Metall bestehende Kathode muß auf ein mindestens ein wenig über dem Eigenpotential des Metalles liegendes Potential polarisiert werden, damit an ihr Elektrolyse, also Wasserstoffentwicklung, stattfinden kann. Wenngleich hiermit die auffallende Höhe der Überspannung an *Sn*, *Cd*, *Pb*, *Zn* wohl einigermaßen verständlich wird, so ist doch einerseits die Überspannung durchaus nicht überall ganz parallel mit den Eigenpotentialen der gedachten Metalle, andererseits würde die Überspannung am Quecksilber auf diese Weise keine Deutung erfahren. Es kommen hier noch andere wichtige Gründe in Betracht, von denen weiter unter die Rede sein wird.

Würde nun das Potential, auf welches die Überspannung den Beginn der Wasserstoffentwicklung verlegt, für diese die gleiche Bedeutung haben wie etwa das Potential, an welchem ein Metall auf der Kathode eben niedergeschlagen wird, für die Metallabscheidung hat, so müßte das Potential einer wasserstoffentwickelnden Kathode bei höherer Stromdichte vom Potential des

[1]) Zeitschr. Elektroch. 7, 11 (1900).

Beginns der Wasserstoffentwicklung an etwa mit dem Logarithmus der Stromdichte, also sehr wenig, ansteigen. Das ist aber nur für eine platinierte Kathode der Fall, bei anderen, zumal glatten Kathodenmaterialien dagegen liegen die Potentiale, welche höheren Stromdichten entsprechen, sehr weit über denen, bei welchen eben die Wasserstoffentwicklung beginnt. So fand J. TAFEL [1]), daß in 2-n-H_2SO_4-Lösung bei der Stromdichte D = 0,1 Amp/qcm bei 12° das Kathodenpotential um folgende Beträge positiver ist als die Wasserstoffelektrode:

Hg	*Pb* poliert	*Pb* rauh	*Cd*	*Sn*	*Bi*	*Au*	*Cu*	*Ni*	*Pt* platin.	
1,30	1,30	1,23	1,22	1,15	1,00	0,95	0,79	0,74	0,07	Volt

Wie stark diese Beträge der Überspannung mit der Stromdichte zunehmen, zeigt folgende Übersicht [2]), in welcher auch die besondere Stellung des platinierten Platins hervortritt:

Stromdichte in Amp/qcm	Überspannung an 2-n-H_2SO_4 an				
	Hg	*Sn*	*Cu*	*Ni*	*Pt* platin.
0,01	1,18	0,98	0,57	0,56	0,05
0,05	1,26	1,11	0,70	0,68	0,06
0,1	1,30	1,16	0,79	0,74	0,08

Offenbar sind diese Werte der Überspannung des Wasserstoffes für die Beurteilung solcher elektrolytischen Vorgänge, bei denen Wasserstoffentwicklung stattfindet, von größerer praktischer Bedeutung als die Beträge der eben zur ersten Bläschenbildung erforderlichen Überspannung.

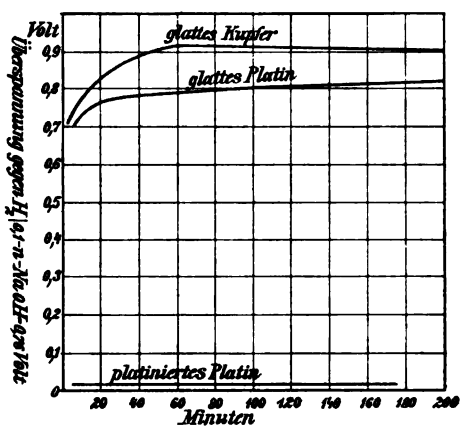


Fig. 61.

Die bei etwas größerer Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung herrschenden hohen Kathodenpotentiale haben nun die wichtige Eigenschaft, daß sie meist nicht sofort bei Beginn des Stromdurchganges in ihrem vollen Betrage auftreten, sondern daß sie ihren Höchstwert erst im Verlauf der Elektrolyse durch diese selbst erreichen [3]). Die in nebenstehender Kurvenzeichnung (Fig. 61) wiedergegebenen, bei 1° bis 4° in einer gesättigten Natriumsulfatlösung, welche in bezug auf Alkali von Anfang an $^1/_{10}$-normal war, von E. MÜLLER und J. WEBER für D_K = 0,006 Amp/qcm und bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten gefundenen Werte [4]) der Überspannung stromdurchflossener Kathoden zeigen diese Erscheinung für glattes Platin und Kupfer, während platiniertes Platin keinen zeitlichen Anstieg des Kathodenpotentials veranlaßt. An letzterem bleibt stets, auch bei Stromdichten von 0,02 bis 0,03 Amp/qcm, das Kathodenpotential beliebig lange Zeit ganz konstant und nahe am Eigenpotential des Wasserstoffes gegen den betreffenden Elektrolyten [5]).

[1]) Zeitschr. phys, Ch. 50, 641 (1905),

[2]) Nach einer von J. TAFEL (a. a. O. S. 710) gegebenen Kurventafel zusammengestellt.

[3]) Am Quecksilber und Blei wird der Höchstwert des Kathodenpotentials so schnell erreicht, daß hier dieses während der Elektrolyse keine merklichen zeitlichen Änderungen erfährt (J. TAFEL a. a. O.).

[4]) Zeitschr. Elektroch, 9, 958 u. 960 (1903).

[5]) F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 525 (1902).

3. Die Überspannung bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung.

Wenn nun die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an den meisten Kathodenmaterialien erst bei höheren Potentialen beginnt, als man nach dem Eigenpotential des Wasserstoffes erwarten sollte, so liegt die Vermutung nahe, daß auch der Eintritt der anodischen Sauerstoffentwicklung von der Natur des Elektrodenmaterials abhängt, daß also der viel besprochene Wert 1,68 Volt für die Zersetzungsspannung des Wassers in erheblichem Maße von der zufälligen Wahl des bei diesen Versuchen stets als Elektrodenmaterials gebrauchten Platins abhängt.

Dies hat sich nun auch durch die Versuche von A. COEHN und Y. OSAKA [1]) bestätigt, welche das Eintreten des die Entwicklung von Sauerstoffgas anzeigenden lebhafteren Stromdurchgangs in Kalilauge bei folgenden Spannungen zwischen Kathode und Anode beobachteten:

an	schwammigem Nickel	bei	1,28 Volt
„	glattem Nickel	„	1,35 „
„	Kobalt	„	1,36 „
„	Eisen	„	1,47 »
„	platiniertem Platin	„	1,47 „
„	glattem Palladium	„	1,65 „
„	glattem Platin	„	1,67 „
„	Gold	„	1,75 „

Die Spannung jedoch, bei welcher die bei der Elektrolyse des Wassers anfangs auftretenden geringen Restströme sich zu verstärken beginnen, indem der Strom im Elektrolyten gelöst bleibende kleine Sauerstoffmengen liefert, wurde bei allen Metallen bei etwa 1,1 Volt gefunden. Dieser der EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette etwa entsprechende Wert muß also als die wahre Zersetzungsspannung des Wassers angesprochen werden, während die bei höheren Spannungen zu beobachtenden Aufwärtsbiegungen in der auf die Elektrolyse des Wassers bezüglichen Stromspannungskurve nur solche Spannungen bezeichnen, von denen an gewisse, der Sauerstoffentwicklung entgegenstehende Hindernisse leichter überwunden werden.

Nach der Erkenntnis, daß der zweite Zersetzungspunkt des Wassers von der Natur der Elektrode abhängt, dürfte auch die von W. NERNST [2]) aufgestellte Ansicht zu verlassen sein, nach welcher bei etwa 1,06 Volt die O'', bei 1,68 Volt aber die OH' des Wassers zur Entladung gelangen, beide Punkte also nur vom Elektrolyten abhängen sollten.

Ist nun an einer Platinanode das zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderliche Potential erreicht, so ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, doch bei wenig über diesen Wert gesteigertem Potential häufig noch durchaus kein lebhafter Stromdurchgang möglich, sondern die Stromspannungskurve für die Zersetzung des Wassers steigt nur ganz allmählich an, so daß selbst bei 2 Volt Klemmenspannung zwischen glatten Platinelektroden nur erst ein geringfügiger Strom in Schwefelsäure oder Natronlauge zustande kommt.

Aber auch dieses Verhalten ist sehr abhängig von der Natur des Anodenmaterials. An Iridiumanoden in 0,1-n-H_2SO_4 biegt, wie R. LUTHER und F. J. BRISLEE [3]) fanden, die Stromspannungskurve schon bei etwa $-1{,}55$ Volt kräftig nach oben um, während ähnliches am Platin erst oberhalb $-1{,}9$ Volt sich zeigt. Also auch, nachdem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung begonnen hat, sind ganz ähnlich wie bei der Wasserstoffentwicklung, noch weitere, an verschiedenen Elektroden sehr wechselnde Hindernisse zu überwinden, um zu einer beliebig

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 34, 86 (1903).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 30, 1547 (1897). Vergleiche hierzu W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 29, 181 (1899) u. oben S. 178.

[3]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903).

lebhaften Elektrolyse zu gelangen. Auch die hierdurch hervorgerufenen, oft sehr starken Steigerungen des Anodenpotentials treten nicht sofort in vollem Maße ein, sondern brauchen Zeit, um während und infolge der Elektrolyse ihren Höchstwert zu erreichen.

Hält man an einer unangreifbaren Anode in sauerstoffentwickelndem Elektrolyten eine konstante Stromstärke aufrecht, so steigt, ganz ähnlich wie es für die Wasserstoffentwicklung an glatten Kathoden bei etwas höherer Stromdichte gilt, mit der Zeit das Anodenpotential, erst schneller, dann langsamer an, um schließlich konstant zu bleiben[1]). Der dabei erreichte Wert liegt oft sehr weit über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung an dem betreffenden Elektrodenmaterial erforderlichen Potential; die elektrolytische Sauerstoffentwicklung braucht also nicht allein zu ihrem Beginn stets eine nicht unerhebliche Überspannung, sondern verlangt für ihre Durchführung mit etwas größerer Stromdichte noch weit höhere Beträge der Überspannung.

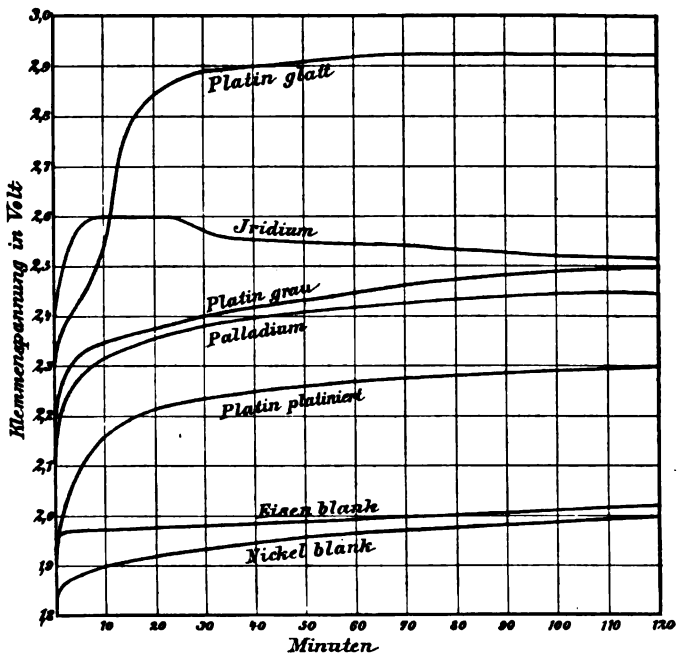


Fig. 62.

In der nebenstehenden Kurvenzeichnung (Fig. 62) ist der Gang des Anodenpotentials an verschiedenen Elektroden während der Elektrolyse von 2-*n*-Kalilauge bei 15° und bei konstanter Stromdichte von 0,033 Amp/qcm dargestellt[2]). Da man an platinierten Kathoden über ein von der Dauer der Elektrolyse unabhängiges Potential verfügt, gestaltet sich die Feststellung der Änderungen von Anodenpotentialen sehr einfach: hält man während der Elektrolyse eines unveränderlichen Elektrolyten, wie z. B. Kalilauge, Stromstärke und Temperatur konstant, so ändert sich auch die Spannung JW nicht, und man braucht nur zwischen zwei platinierten Kathoden die zu untersuchenden Anoden in immer gleicher Anordnung anzubringen, dann hat man im Gange der Klemmenspannung eine vollkommene Parallele zum Gange des Anodenpotentials, und die Unterschiede der Klemmenspannung zweier Versuche zeigen die Unterschiede in der Lage der Potentiale der benutzten Elektroden. Die Kurven obenstehender Figur zeigen den Verlauf von Klemmenspannungen, welche sich parallel den Anodenpotentialen ändern; für den Summanden JW kommt dabei höchstens der Betrag 0,17 Volt in Anrechnung. Die Kurven beziehen sich nur auf eine verhältnismäßig geringe Elektrolysendauer; ihr weiterer Verlauf ist bei glattem Platin, Iridium und Palladium der von horizontalen Geraden, bei Eisen und Nickel steigen die Kurven auch nach lange fortgesetzter Elektrolyse immer noch mit ganz schwacher Neigung an.

[1]) F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 527 (1902).
[2]) F. FOERSTER und A. PIGUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

Der Weg von dem Anodenpotential, bei welchem die Sauerstoffentwicklung beginnt, bis zu demjenigen, bei welchem sie schließlich mit bestimmter Stromdichte beliebig lange verläuft, wenn der Strom nicht unterbrochen wird, erfordert also zu seiner Vollendung verschiedene Zeiten und ist ein wechselnd gestalteter. Er hängt außer vom Elektrodenmaterial auch von der Stromdichte und Temperatur und endlich vom Elektrolyten ab. Bei hoher Stromdichte steigt das Anodenpotential einer sauerstoffentwickelnden Elektrode stärker und schneller als bei geringer, und um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Ferner ist z. B. der Unterschied zwischen dem Anodenpotential an glattem und platiniertem Platin in Schwefelsäure kleiner als in Natronlauge. Die endgültigen Werte der Anodenpotentiale liegen bei den einzelnen Metallen sehr weit auseinander, und zwar auch bei solchen Metallen, bei denen das zum Erscheinen der ersten Sauerstoffbläschen erforderliche Potential fast das gleiche ist, wie für glattes Platin und Palladium oder für Eisen und platiniertes Platin.

Unterbricht man den elektrolysierenden Strom und schaltet ihn alsdann wieder ein, so ist im allgemeinen die unmittelbar hiernach sich ergebende Spannung niedriger als vor der Unterbrechung und braucht wiederum Zeit, auf den vorher bestehenden Wert zurückzukehren. Diese Zeit ist um so länger und um so mehr gleich der, welche eine frisch ausgeglühte Anode zur Erreichung eines konstanten Potentials gebraucht, je länger die Unterbrechung dauerte, und je weiter der Abstand des endgültigen Potentials von seinem Anfangswerte ist. Es ist also grade das Potential an einer Sauerstoff entwickelnden Anode aus glattem Platin besonders empfindlich auch gegen kurze Stromunterbrechungen. Bestimmt man unmittelbar nach der Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes mittels eines empfindlichen Voltmeters von hohem Eigenwiderstand den Spannungsunterschied zwischen der Anode und der platinierten Kathode, so ergeben sich bei glattem *Fe*, *Ni*, *Pd*, *Ir* und *Pt* stets Werte von 1,5 bis 1,7 Volt, welche auch nur wenig schwanken, ob man nach kurzer oder langer Elektrolyse die Stromunterbrechung vornimmt, aber meist sehr schnell auf kleine Beträge abfallen, von denen aus sie langsam auf den Wert Null herabgehen.

Einen Unterschied von diesen glatten Anoden macht das platinierte Platin bei der Sauerstoffentwicklung. An diesem erreicht das Potential, wenn bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur etwa Schwefelsäure oder Natronlauge elektrolysiert wird, auch nach vielen Stunden keinen konstant bleibenden Höchstwert, sondern nimmt auch nach 1 bis 2 Tagen immer noch langsam zu. Unterbricht man hier den elektrolysierenden Strom in irgend einem Augenblick, so zeigt die Anode gegen die platinierte Kathode, also eine im gleichen Elektrolyten befindliche Wasserstoffelektrode, eine um so höhere Spannung, je höher während der Elektrolyse das Anodenpotential gelegen hatte. Auf diese Weise kann man Sauerstoffelektroden erlangen, deren Potential bis 2,1 Volt negativer ist als das einer Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten. Bei höherer Temperatur, z. B. bei 70 bis 75°, tritt der Spannungsanstieg an platinierter Anode je nach der Stromdichte nicht mehr oder nur in geringem Maße ein, und unmittelbar nach Stromunterbrechung beträgt der Spannungsunterschied zwischen Anode und Kathode 1,6 Volt.

Die bisher erläuterten Anodenmaterialien sind indifferent gegen die Elektrolyten, aus denen sich an ihnen Sauerstoff entwickelt. Bestehen aber die Anoden aus Stoffen, welche gegen den angewandten Elektrolyten ein bestimmtes Eigenpotential haben, wie es für Superoxydelektroden der Fall ist, so kann Sauerstoffentwicklung an solchen wieder nicht eher beginnen, als bis die Anode auf ein Potential gebracht ist, welches etwas negativer als das Eigenpotential der Elektrode ist. Während der Sauerstoffentwicklung aber steigt auch hier das Anodenpotential anfangs an und bleibt dann lange Zeit sehr konstant; der Betrag des Anstieges aber beläuft sich hier auf weniger als 0,1 Volt[1]).

[1]) Vergleiche E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 60 (1904).

Die hohen Überspannungen, welche zumal an glatten Platinelektroden für die elektrolytische Sauerstoffentwicklung bemerkbar werden, führen zusammen mit den für die Wasserstoffentwicklung an glatten Elektroden erforderlichen Überspannungen dazu, daß die Polarisationsspannung bei Wasserstoff- und Sauerstoff entwickelnden Elektrolysen[1]) oft außerordentlich weit über der Zersetzungsspannung liegt und in Lösungen von Säuren oder Basen Werte erreichen kann, welche oberhalb 2,5 Volt liegen, ja an 3,0 Volt herankommen können. Daß diese Höchstwerte das Resultat sehr mannigfacher Einflüsse sind, erhellt aus dem Vorangehenden, und man sieht, wie bedeutungsvoll es war, daß LE BLANC gerade von diesen früher meist betrachteten Höchstwerten der Polarisationsspannung die Aufmerksamkeit auf die einfachen Gesetzen unterworfenen Mindestwerte dieser Größe lenkte. Es dürfen aber letztere, oft nur bei äußerst kleinen Strömen hervortretenden Spannungsbeträge nicht allein im Auge behalten werden, wenn man Elektrolysen theoretisch betrachtet, welche mit größeren Stromstärken unter Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff verlaufen.

4. Gründe für die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von den Tatsachen, welche uns heute die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff dartun, ist am längsten bekannt der Umstand, daß diese Gase an glattem Platin bei viel höherer Spannung als am platinierten Platin entweichen[2]). Man hat zur Erklärung dieser Erscheinung geglaubt, daß am glatten Platin die elektrolytische Gasentwicklung in ähnlicher Weise erschwert werde, wie es durch die gerade an glatten Flächen besonders leicht eintretenden Siedeverzüge für die Dampfbildung beim Sieden der Fall ist[3]). Hatte doch v. HELMHOLTZ[4]) gefunden, daß bei der Elektrolyse sehr weitgehend luftfrei gemachter Schwefelsäure zwischen glatten Platinelektroden in der Tat der sonst bei 1,68 Volt etwas stärker einsetzende Stromdurchgang ausblieb, und zu seiner Erzwingung die Spannung erheblich über 1,68 Volt gesteigert werden mußte, daß er dann aber plötzlich und lebhaft eintrat, alsbald aber die Spannung auf 1,68 Volt sank, und hier verblieb, während der auch sonst bei dieser Spannung beobachtete, geringfügige, gasentwickelnde Strom dauernd die Schwefelsäure durchfloß.

Wenn also auch ein den Siedeverzügen entsprechender labiler Zustand an glatten Elektroden auftreten kann, so bleibt er doch nicht bestehen, wenn die Gasentwicklung an den Elektroden wirklich eingetreten ist; die Annahme solcher Zustände an glatten Elektroden während der elektrolytischen Gasentwicklung ist also hiernach nicht haltbar. Gegen sie sprechen auch die Tatsachen, daß die an den ja ideal glatten Oberflächen flüssigen Quecksilbers recht hohe Überspannung des Wasserstoffes beim Gefrieren des Quecksilbers durchaus noch nicht aufgehoben wird[5]), und daß ferner an glattem Nickel und Eisen der Sauerstoff leichter entweicht als an platiniertem Platin.

Diese letztere Tatsache lehrt auch, daß die an glatten gegenüber sehr rauhen Elektroden mögliche größere Verarmung der hier abzuscheidenden Ionen für die Deutung der Erscheinungen nicht wesentlich in Frage kommen kann.

Man könnte ferner glauben, daß die Hemmnisse, welche die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an den meisten Elektroden erfahren, auf eine verzögerte Nachbildungsgeschwindigkeit der Ionen des Wassers zurückführbar sei,

---

[1]) Daß ähnliches auch für Elektrolysen gilt, bei denen Chlor oder Brom abgeschieden wird, wird in Kapitel 14 näher erörtert.

[2]) J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 70, 177 (1847); C. FROMME, Wiedem. Ann. 38, 362 (1889).

[3]) W. OSTWALD, Allgem. Ch. II, 1, S. 985 u. ff.

[4]) Berl. Ak. Ber. 1882, 662; 1887, 749.

[5]) A. COEHN und F. NEUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 39, 353; Zeitschr. Elektroch. 8, 591 (1902).

und daß die verschiedenen Elektrodenmetalle diese Geschwindigkeit katalytisch beeinflußten. Aber auch diese Vorstellung hat wenig für sich, da die Überspannung für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff am gleichen Elektrodenmaterial nicht die gleiche ist, während doch die der Nachlieferung der Anionen des Wassers entgegenstehenden Hemmungen auch für diejenige der Kationen vorhanden sein müßten.

Die Deutung der Erscheinungen dürfte zurzeit vielleicht in folgender Richtung zu suchen sein: Aus den oben gegebenen Darlegungen über das Zustandekommen der Potentiale von Gaselektroden wissen wir, daß wir den Metallen, an denen ein Gas elektromotorisch wirkt, ein Lösungsvermögen für dieses Gas zuschreiben dürfen; diesen gelösten Anteil stellt man sich ja gerade als den elektromotorisch wirksamen vor. Scheiden wir nun ein Gas an einem Metalle elektrolytisch ab, so wird hier das Gas zunächst sich in der Elektrode lösen, und erst aus den äußersten Schichten derselben wird es in Gestalt von Bläschen entweichen. Daß die einzelnen Metalle für Gase sehr verschiedenes Lösungsvermögen haben, ist bekannt. W. NERNST [1]) stellt sich nun vor, daß der Bläschenbildung aus der Elektrode heraus immer die Okklusion einer bestimmten Gasmenge in der Elektrode erst vorangegangen sein muß. Ist nun die Löslichkeit eines Gases in einem Elektrodenmetall zu klein, so muß erst die Elektrolyse unter Steigerung des Kathodenpotentials die genügende Menge Gas in die Elektrode hineindrücken, damit es aus dieser hervor sich entwickeln kann. Somit hinge die für den ersten Eintritt der Bläschenbildung notwendige Überspannung mit der Löslichkeit der Gase in der Elektrode zusammen und wäre am größten, wenn diese am kleinsten ist.

Als eine Vervollständigung und Weiterentwicklung dieser Gedanken darf wohl eine von F. HABER [2]) näher entwickelte, auf mehrfachen früheren Andeutungen [3]) fußende Vorstellungsweise angesehen werden, welche auch die bei höherer Stromdichte eintretenden Steigerungen der Überspannung mit umfaßt. Danach lagert sich vor jede einigermaßen glatte Elektrode, an welcher gasförmige Elemente elektrolytisch abgeschieden werden, eine an der Elektrode durch Adsorption festgehaltene Haut dieses Gases. Dieselbe bildet ein Dielektrikum, verstärkt also gewissermaßen das ideale Dielektrikum, welches wir uns zwischen Elektrode und Elektrolyt stets denken, wenn wir uns im Sinne der Helmholtzschen Doppelschicht das Zustandekommen des Potentialsprunges an einer Elektrode versinnlichen. Der Betrag desselben wird also durch die adsorbierte Gashaut erhöht, und zwar um so mehr, je größer ihre Dicke ist.

Eine solche adsorbierte Gashaut ist, wie aus gewissen Erscheinungen bei der elektrolytischen Reduktion zu schließen ist (s. u.), nun schon als vorhanden anzunehmen, wenn z. B. Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, aber nicht als Gas zur Entwicklung gelangt, weil er von einem vorhandenen Depolarisator immer vollständig wieder verzehrt wird, wenn also elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff unter einem noch nicht zur Bläschenbildung ausreichenden Drucke in der Elektrode gelöst wird. Wird nun das Kathodenpotential in einem Wasserstoff entwickelnden Elektrolyten von niederen Werten aufwärts gesteigert, so wird, wenn in der Kathode Wasserstoff entladen wird, auf derselben eine dünne Wasserstoffhaut erzeugt, welche das Potential erhöht über den Betrag, welchen es ohne diese Haut für eine bestimmte Leistung, z. B. Abscheidung der ersten Wasserstoffbläschen, haben müßte. Dadurch käme die Überspannung für den Beginn der Gasentwicklung zustande.

---

[1]) Lehrb. d. Theoret. Chem. 4. Aufl. S. 714 u. 715.

[2]) Zeitschr. Elektroch. 8, 539 (1902); vgl. auch F. HABER und R. RUSS, Zeitschr. phys. Ch. 47, 270 ff. (1904); ferner F. FOERSTER und A. PIGUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 714 (1904).

[3]) A. P. SOKOLOW, a. a. O.; H. LUGGIN, Zeitschr. phys. Ch. 16, 677 (1895); E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 26, 63 (1900).

Die Elektrode, an welcher die Gashaut adsorbiert wird, löst stets auch gewisse Anteile des elektrolytisch an ihr abgeschiedenen Gases auf. Nach den Beobachtungen von HABER und RUSS scheint nun ein wichtiger Zusammenhang zwischen der Dicke der an einer Elektrode adsorbierten Gashaut und der Aufnahmefähigkeit der Elektrode für das abgeschiedene Gas. Sie fanden, daß je mehr der Wasserstoff in eine Elektrodenoberfläche eindringt, um so schwächer die von diesem Gase an ihr adsorbierte Haut ist. Damit kommt diese Auffassung der obigen, von NERNST ausgesprochenen nahe, und wird es andererseits möglich, die Einzelheiten der Erscheinungen an glatten gasentwickelnden Elektroden einzusehen.

Das in einer Elektrodenoberfläche gelöste Gas dringt in das Innere der Elektrode ein, und zwar durch Diffusion. Dieser Vorgang aber erfolgt immer langsamer, je mehr Gas durch die vorangehende Beladung schon in das Elektrodeninnere vorgedrungen ist. Mit fortgesetzter Elektrolyse wird also bei konstanter Stromstärke das in der Elektrodenoberfläche sich lösende Gas immer weniger in das Innere vordringen können, um so mehr aber wird dann die Dicke der adsorbierten Gashaut und damit das Elektrodenpotential zunehmen, bis die Elektrode ihre weitere Aufnahmefähigkeit für das betreffende Gas verloren hat; dann dürfte auch die Gashaut nicht mehr wachsen und wäre das Elektrodenpotential konstant geworden. Damit wäre der bei gleichbleibender Stromstärke eintretende starke und zeitlich zunehmende Potentialanstieg gasentwickelnder glatter Elektroden vielleicht zu deuten.

Bei gesteigerter Stromdichte bietet sich in gegebener Zeit besonders viel Gas der Aufnahme in eine Elektrode. Das Gas wird von dieser jetzt verhältnismäßig langsam in das Innere der Elektrode vordringen, die adsorbierte Gashaut wird dicker und dementsprechend das Potential der Elektrode schneller und stärker ansteigen als bei niederen Stromdichten. Auch wird hierdurch die von CASPARI[1]) gefundene Tatsache verständlich, daß der Wert der zum Beginn der Gasentwicklung erforderlichen Überspannung mit der Stromdichte ansteigt. Hierher gehört auch der Einfluß, welchen große Glätte einer Elektrode auf die Potentialsteigerung hervorruft, denn in diesem Falle bietet eine Elektrode von gegebener Größe eine viel kleinere Oberfläche für die Gasaufnahme, als wenn die Elektrode rauh wäre.

Eine Temperatursteigerung endlich vermindert bekanntlich stets adsorbierende Kräfte (durch Erhitzen beseitigt man bekanntlich die an Glaswänden adsorbierten Lufthäute); demgemäß muß auch bei höherer Temperatur der Potentialanstieg an glatten gasentwickelnden Elektroden geringer sein als bei niederen.

Sehr wesentlich gestützt wird die hier entwickelte Auffassung durch die Tatsache, daß auch, wenn andere Gase, wie Chlor oder das dampfförmige Brom, primär vom Strome abgeschieden werden, an glattem Platin ähnlich wie Wasserstoff und Sauerstoff ein erheblicher zeitlicher Anstieg des Anodenpotentials eintritt (vgl. Kap. 14, A, 1), daß aber ein solches Verhalten nicht eintritt, wenn an Elektroden Gase sekundär, durch chemische Umsetzungen im Elektrolyten, sich entwickeln, wenn z. B. Oxalsäure an glattem Platin quantitativ zu Kohlensäure oxydiert wird. Diese entwickelt sich hierbei nicht aus der Elektrode, sondern aus dem Elektrolyten. Ferner spricht für das Vorhandensein von Gashäuten an primär gasentwickelnden Elektroden, daß Wasserstoff oder Sauerstoff auch nach Stromunterbrechung im langsamen Strome noch immer von den Elektroden aus sich entwickeln. Nach Schluß der Ladung einer Akkumulatorenbatterie veranlaßt sogar das Entweichen der an und in den Elektroden festgehaltenen Gase ein plötzliches lebhaftes Rauschen.

Am wenigsten durchsichtig ist bisher der deutlich nachweisbare, mannigfaltige Einfluß des Elektrolyten zumal auf die Sauerstoffentwicklung an glatten

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 30, 91 (1899).

Platinelektroden. Sehr möglich ist es, daß die weitere Forschung gerade hier zu einer Fortentwicklung unserer Vorstellungen über die Erscheinungen an primär gasentwickelnden Elektroden führen wird.

Die schwammige Beschaffenheit von Platinschwarz läßt das Zustandekommen einer die Elektrode umhüllenden Gasschicht nicht zu; deshalb erfolgt hier die Wasserstoffentladung umkehrbar. Dann erfordert das Verhalten einer Sauerstoff entwickelnden platinierten Anode seine besondere Deutung. Daß an dieser Elektrode eigenartige Erscheinungen sich einstellen, wurde schon betont. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist es, daß ihr z. B. in n-H_2SO_4 durch anodische Polarisierung alle zwischen $-1{,}1$ und $-2{,}1$ Volt liegenden Potentiale erteilt werden können, und sie diese auch nach Beseitigung der polarisierenden Spannung mehr oder weniger lange Zeit beibehält, sogar (mit Ausnahme der höchsten Werte) auch dann, wenn sie aus dem Elektrolyten, in welchem die Polarisierung stattfand, herausgenommen und nach Abspülen in neue Lösung übertragen wird. Daß es sich hierbei um Aufnahme kleiner Sauerstoffmengen durch das Platin handelt, unterliegt keinem Zweifel[1]). Denkt man sie sich im Platin gelöst, so müßten sie nach den angeführten Potentialen unter Drucken von unvorstellbarer Größe stehen. Durch die Übertragbarkeit einer hoch beladenen Elektrode in frischen Elektrolyten entfallen ferner solche Deutungen, welche die hohen Potentiale auf gewisse während der Elektrolyse im Elektrolyten in kleinen Mengen entstehende Oxydationsmittel von hoher Energie zurückführen wollen. Auch die Auffassung, daß durch anodische Polarisierung das Platinschwarz in eine Platinsauerstoffverbindung von hohem Potential verwandelt wird, ist nicht ohne Bedenken. Im Hinblick auf die Stetigkeit des Potentialanstieges an platinierten Anoden müßte solche Verbindung als im Platinschwarz gelöst angesehen werden; dasselbe müßte mit zunehmender Polarisierung immer reichlichere Mengen dieser Sauerstoffverbindung lösen, und diese müßte nach Stromunterbrechung von selbst Sauerstoff entwickeln und dadurch ihre Konzentration allmählich vermindern, auch müßte sie bei tieferer Temperatur leichter entstehen als bei höherer. Die beiden letzteren Forderungen aber stehen gerade im Gegensatz zu dem tatsächlich beobachteten Verhalten des Platinoxyds[2]). Es ist also zunächst die Frage nach dem Zustande des Sauerstoffes in platinierten Anoden noch eine offene.

5. Über die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers.

Da das Potential von ozonisiertem Sauerstoff, wie oben (S. 127) angegeben, in n-Säure bei $-1{,}69$ Volt liegt, so sind die an Sauerstoff entwickelnden Anoden herrschenden Potentiale im allgemeinen negativer als das Ozonpotential, es besteht also fast stets, wenn bei einer Elektrolyse Sauerstoff auftritt, auch dem Potential nach die Möglichkeit, daß dieser Sauerstoff ozonhaltig ist. Tatsächlich tritt auch bei vielen Elektrolysen Ozon auf, und zwar insbesondere an glatten Platinanoden und in saurer Lösung, während in alkalischer Lösung an Platin verhältnismäßig wenig, an Nickel kein Ozon entsteht[3]). Besonders reichlich erfolgt Ozonbildung bei der Elektrolyse von Überchlorsäure, Schwefelsäure und Flußsäure; seine Menge im Elektrolytsauerstoff ist um so größer, je höher die Stromdichte ist, und je niedriger zugleich die Temperatur an der Anode gehalten wird.

[1]) Auch an glattem Platin bleiben nach voraufgegangener anodischer Polarisierung Sauerstoffbeladungen haften, welche ihm tagelang ein Potential von $-1{,}4$ Volt geben. E. Bose, Zeitschr. phys. Ch. 38, 1 (1901).

[2]) Lothar Wöhler, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 3475 (1903) und Zeitschr. anorg. Ch. 40, 423 (1904).

[3]) A. Coehn und Y. Osaka, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 98 (1903).

Günstigenfalls sind sowohl an Bleisuperoxydanoden in Schwefelsäure[1]) wie an Platin in 40 prozentiger Flußsäure[2]), und zwar hier bei der Stromdichte von 7,8 Amp/qcm und bei 15°, 5 g Ozon in 100 g des Anodengases beobachtet worden. Gewöhnlich ist aber der Ozongehalt des Anodensauerstoffs viel geringer. Die Art der Entstehung des Ozons ist noch nicht klargestellt.

Eine viel erörterte Frage ist es, ob Wasserstoffsuperoxyd, dessen kathodische Entstehung oben erwähnt wurde, auch an der Anode vom Strome gebildet werden kann, etwa durch den Vorgang $2\,OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O_2$. Tatsächlich entsteht es niemals primär an Platinanoden, an denen diese Versuche bisher allein vorgenommen wurden, sondern wird vielmehr, wenn es willkürlich an Sauerstoff entwickelnde Anoden gebracht wird, vom Elektrolytsauerstoff quantitativ im Sinne der Gleichung $H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$ zerstört[3]), d. h. es entsteht dann doppelt soviel Sauerstoff an der Anode als gleichzeitig im Knallgascoulometer. Mittelbar dagegen entstehen kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode, wenn hier der Strom aus dem Elektrolyten solche Oxydationsprodukte, wie z. B. Überschwefelsäure, erzeugt, welche in ihrer Lösung unter Bildung dieses Körpers zerfallen[4]).

6. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen[5]).

Die Elektrolyse des Wassers wird an verschiedenen Orten technisch im großen Maßstabe betrieben, da Wasserstoff und Sauerstoff mannigfache gewerbliche Verwendung finden. Eine sehr große Menge Wasserstoff wird von der Luftschiffahrt gebraucht; der hier zur Verwendung kommende Wasserstoff wird aber ausschließlich als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Ätzalkalien aus Alkalichloriden gewonnen, wovon später die Rede sein wird.

Von großer Wichtigkeit ist aber die gemeinsame Verwendung von elektrolytischem Wasserstoff und Sauerstoff zum Zweck ihrer Verbrennung im Knallgasgebläse. Gegenüber der rein chemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Eisen und Schwefelsäure, bei welcher für 1 cbm H_2 mindestens 2,5 kg Eisen und 4,5 kg reine Schwefelsäure verbraucht werden, und es sich kaum verlohnen dürfte, die Eisenvitriollauge zu verarbeiten, hat die elektrolytische Gewinnung des Wasserstoffes den Vorzug größerer Billigkeit und Reinheit des erzeugten Produktes. Denn da die Elektrolyse des Wassers mit 3 Volt stets durchführbar ist, sind für 1 cbm H_2 7,5 Kilowattstunden erforderlich, d. h. wenn diese je 4 Pfennig kosten, kommt 1 cbm H_2 auf 30 Pfennig, wobei man genau soviel Sauerstoff, wie zur Verbrennung des Wasserstoffes erforderlich ist, umsonst nebenbei gewinnt, während allein die zur chemischen Entwicklung von 1 cbm H_2 erforderlichen Reagentien etwa 1 Mark kosten[6]) und fast alle ihre Verunreinigungen in Gestalt von Wasserstoffverbindungen in das erzeugte Gas eintreten lassen.

Die hohe Temperatur der Flamme des Knallgases findet ausgedehnte Anwendung in den Akkumulatorenfabriken, wo Blei auf Blei möglichst rasch zu löten ist, ohne daß benachbarte Bleiteile in die Schmelzung mit einbezogen werden, ferner in der Platinschmelze und zu anderen Zwecken; daß hierbei die Benutzung

---

[1]) R. Kremann, Zeitschr. anorg. Ch. 36, 403 (1903).
[2]) L. Gräfenberg, Zeitschr. anorg. 36, 360 (1903).
[3]) S. Tanatar, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 199 (1903).
[4]) Zur Theorie des elektromotorischen Verhaltens und der elektrolytischen Entstehung von H_2O_2 s. F. Haber, Zeitschr. Elektrotechn. 7, 441, 1051 (1901); R. Luther, Zeitschr. phys. Ch. 36, 394 (1901); K. Bornemann, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 1 (1903).
[5]) P. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1904; V. Engelhardt, Die Elektrolyse des Wassers, Halle bei W. Knapp. 1902.
[6]) P. Ferchland, Die elektrochem. Industrie Deutschlands (Halle bei W. Knapp, 1902) S. 36.

möglichst reiner Gase sehr wichtig ist, liegt auf der Hand. Da nun aber bekanntlich die Bestandteile des Knallgases behufs Verbrennung erst kurz vor ihrem Eintritt in die Flamme zusammentreten dürfen, besteht die Aufgabe für die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers vor allem darin, die an den beiden Elektroden auftretenden Gase gut voneinander getrennt zu halten und aufzusammeln. Es kommt hinzu, daß auch der Sauerstoff allein von Gewerbetreibenden und Ärzten in ausgedehntem Maße angewendet wird, und seine elektrolytische Darstellung wohl derjenigen durch abwechselnde Zersetzung und Regenerierung von Baryumsuperoxyd gleichwertig sein dürfte.

Als Gefäß- und Elektrodenmaterial für die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers kommen Blei und Eisen in Frage. In ersterem muß als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure dienen, in letzterem Natronlauge, und zwar natürlich jedesmal in der bestleitenden Konzentration, also 20prozentige Schwefelsäure und 15prozentige Natronlauge (vgl. Fig. 40, S. 76). Letztere hat zwar den höheren Leitungswiderstand und braucht dadurch mehr Spannung als Schwefelsäure, dafür sind die Überspannungen von Wasserstoff nnd Sauerstoff an Eisen niedriger als an Blei, so daß der Kraftverbrauch in beiden Fällen kein sehr verschiedener sein wird und den oben angegebenen Wert von 3 Volt nicht zu überschreiten braucht, zumal bei hohen Stromdichten der Elektrolyt sich erwärmen und seinen Leitungswiderstand vermindern wird. Bei Benutzung von Eisen werden die Anoden allmählich zerstört, da Natronlauge stets kleine Mengen von Chloriden und Sulfaten enthält, durch deren Elektrolyse Eisen an der Anode in Lösung geführt wird[1]). Das durch die Elektrolyse verbrauchte Wasser ist dauernd nachzuliefern, und zwar wohl am besten als Kondenswasser der Dampfmaschine, damit die Anhäufung der Verunreinigungen des Brunnenwassers nicht für die Elektroden gefährlich wird; dessen Chloridgehalt müßte auch bei Benutzung von Schwefelsäure allmählich die Bleianoden zerstören.

Zum Getrennthalten der vom Strome entwickelten Gase sind verschiedenartige Vorkehrungen im Gebrauch. M. U. SCHOOP benutzt z. B. als Elektroden röhrenförmig gestaltete Glocken, welche in den Elektrolysierraum eingehängt sind, und deren jede von einem weiten zylindrischen Mantel aus isolierender Masse umgeben ist. Der Strom tritt vom untersten Ende der Anode zum untersten Ende der Kathode und die an den Elektroden entwickelten Gase steigen zwischen Elektrode und Mantel, bezw. in der Elektrode auf und werden an deren oberem Ende in die Sammelleitungen abgeführt[2]). O. SCHMIDT[3]) dagegen gibt dem ganzen Zersetzungsapparat die Gestalt einer Filterpresse. Als Elektroden dienen eine Anzahl rechteckiger, einander parallel angeordneter, eiserner Platten, welche auf ihren Rändern erhöhte Rahmen tragen; diese geben, gegeneinander gestellt, den Raum für den Elektrolyten ab. Die Rahmen werden voneinander isoliert, indem zwischen ihnen Astbesttücher eingespannt werden, deren Rand zum Zwecke der Isolation gummiert ist. Die Asbesttücher teilen den Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Elektroden in zwei gleiche Teile. Die Elektroden wirken hier als Mittelleiter (s. o. S. 45), und der Strom wird nur den beiden Endelektroden des Systems zugeführt. Es ist dann jede Elektrode auf der nach der Endanode zu gelegenen Seite Kathode, auf der anderen Anode, und jeder Abschnitt zwischen zwei Elektroden ist eine Zelle für sich. Auf der einen Seite des dieselbe teilenden Asbesttuches entweicht Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff je in das zum betreffenden Gasometer führende Sammelrohr. Sind n solcher

[1]) HERÄUS, Zeitschr. Elektroch. 7, 299 (1900).

[2]) Zentralblatt für Akkumulatoren 1903. — Auch der Apparat von Schuckert & Co., welcher in der Platinschmelze W. C. HERÄUS seit lange erfolgreich arbeitet, besitzt über den Elektroden zum Auffangen der Gase angeordnete Glocken (Zeitschr. Elektroch. 7, 857); genauere Angaben aber fehlen.

[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 296 (1900).

Einzelzellen vorhanden, so muß an den Polen des Systems $n$mal die für jede Zelle erforderliche Badspannung herrschen, es bedarf aber für die Stromzuführung im ganzen nur zweier Kontakte. Der Nachteil der Anordnung ist der, daß der Strom, statt unter elektrolytischer Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff vom Elektrolyten des einen Abteils durch die trennende doppelpolige Elektrode in den Elektrolyten des nächsten Abteils zu gelangen, die Elektrode zu umgehen sucht. Ist nämlich die Gummierung des äußeren Randes des Asbesttuches nicht völlig isolierend, sondern auch nur von wenig durchgedrungenem Elektrolyt befeuchtet, so kann es gewissen Teilen des Stromes stets gelingen, diese kleinen Isolationsfehler zu benutzen und ohne Elektrolyse zu verrichten, durch die äußeren Teile des Apparates von einer Endelektrode zur anderen zu gelangen. Die dadurch bedingten Stromverluste scheinen bei dem Schmidtschen Apparat sehr beträchtlich zu sein, da dieser nur mit etwa 54% Stromausbeute arbeitet. Trotz dieses wohl noch zu verringernden Mangels hat er offenbar weg n seiner großen Einfachheit und Raumersparnis vielfache Verwendung gefunden.

Die Produkte der elektrolytischen Wasserzersetzung sind nun aber auch dann niemals ganz reiner Wasserstoff und Sauerstoff, wenn die Apparatur, wie man es wenigstens im Laboratorium leicht erreichen kann, die gegenseitige Vermischung beider Gase ganz ausschließt. Dieselben entweichen ja aus Lösungen, welche mit ihnen gesättigt sind, und diese kann man nicht hindern, sich miteinander zu vermischen. Gelangt nun z. B. mit Wasserstoff gesättigter Elektrolyt in den Anodenraum, so ist hier der Partialdruck des Wasserstoffs gleich Null, d. h. es muß gelöster Wasserstoff aus der eingedrungenen Lösung entweichen und den Sauerstoff verunreinigen, und ähnliches geschieht in der Kathodenlösung. Elektrolytisch hergestellter Wasserstoff und Sauerstoff enthalten daher mindestens Bruchteile eines Prozents von ihrem Partner, und im technischen Betriebe steigen diese Beträge auf 1 bis 2%, was allerdings für die meisten Anwendungen ohne Belang ist. Wollte man die Gase reinigen, so gelänge dies für den Wasserstoff durch Überleiten über schwach glühende Kupferspäne leicht, während beim Sauerstoff schon Platinasbest zu Hilfe genommen werden müßte.

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode.

a) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Umfang und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung.

Der Vorgang der elektrolytischen Überführung eines Metallions in freies Metall wurde als Typus der einfachen elektrolytischen Entladung oben bei Erörterung der Grundgesetze der galvanischen Polarisation schon näher betrachtet. Es erfolgt in der Lösung eines einfachen Metallsalzes lebhafter Stromdurchtritt, sobald das Kathodenpotential nur wenig über das Eigenpotential des Metalles gegen den Elektrolyten gesteigert wird[1]).

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässeriger Lösung ist zu bedenken, daß als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch diejenigen des Wasserstoffes vorhanden sind. Eine Teilnahme derselben an den kathodischen Entladungen wird möglich, wenn das zur Entwicklung des Wasserstoffes erforderliche Potential gleich oder niedriger ist als das zur Metallabscheidung notwendige. Das erstere hängt, wie im vorigen Kapitel gezeigt, außer von dem Potential des Wasserstoffes gegen die betreffende Lösung auch von dessen Überspannung an dem auf der Kathode befindlichen Metalle ab. Seien der Lösungsdruck eines Metalles mit P, der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen mit p, die entsprechenden Werte des Wasserstoffes mit P' und p' und dessen Überspannung an dem betreffenden Metalle mit η bezeichnet, so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Metalle bedeckt ist, das zur Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten erforderliche Potential

$$\varepsilon_1 = \eta + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'} \quad ,$$

und das zur Metallabscheidung notwendige

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad .$$

Solange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, scheidet der Strom nur Metall ab; ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so erfolgen beide Vorgänge nebeneinander, und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ entwickelt der Strom aus einer Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff.

Während für elektronegativere Metalle auch in stärker mineralsaurer Lösung, also für größere Beträge von p', die Bedingung $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ erfüllt ist, tritt der Fall $\varepsilon_2 \leqq \varepsilon_1$ für unedlere d. h. elektropositivere Metalle in stärker saurer Lösung nur

[1]) Die Abscheidung von Eisen, Nickel und Kobalt aus ihren normalen Sulfatlösungen erfordert nach F. W. KÜSTER [Zeitschr. Elektroch. 7, 257 (1900) und 688 (1901)] sowie nach bisher unveröffentlichten Versuchen, welche der Verfasser gemeinsam mit G. COFFETTI ausführte, Kathodenpotentiale, welche für Eisen bei etwa 0,65 Volt, bei Nickel und Kobalt oberhalb 0,55 bzw. 0,50 Volt liegen, welche also den von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER für diese Metalle gefundenen Gleichgewichtspotentialen (S. 116) annähernd entsprechen.

dann ein, wenn η einen hohen Wert besitzt. Bei Kadmium und Zink z. B. trifft dies zu; es kann deshalb Zink aus $^2/_1$-normal schwefelsaurer $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung auf Zink noch mit befriedigender Stromausbeute abgeschieden werden; Eisen oder Nickel, an denen η niedriger ist, werden dagegen unter analogen Bedingungen nicht mehr vom Strome gefällt. Sehr leicht aber werden diese Metalle neben nur wenig Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden aus der nur schwach angesäuerten Lösung ihrer Sulfate, wenn also durch Verkleinerung von p' wieder $\varepsilon_2 \lessgtr \varepsilon_1$ geworden ist.

Die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung der einfachen Salze eines Metalles, welches ein schwer lösliches Hydroxyd bildet, hat ihren Mindestwert, wenn der Elektrolyt durch Lösen eines reinen, „neutralen" Metallsalzes hergestellt ist. Diese Salze erfahren aber oft geringe hydrolytische Spaltung in Basis und freie Säure, ihre wässerige Lösung erhält dadurch eine etwas höhere Wasserstoffionenkonzentration, als diejenige des reinen Wassers ist. Wird nun, wie es erfahrungsgemäß bei positiveren Metallen sehr häufig geschieht, aus solchen Lösungen neben dem Metall auch etwas Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden, so bedeutet dies eine Beseitigung von freier Säure an der Kathode, führt also zur Ausscheidung schwer löslicher Hydroxyde neben Metall. Will man dies vermeiden, so bedarf es der Aufrechterhaltung einer schwachen Acidität an der Kathode.

Der Wert von η ist, wie früher (S. 183) dargetan, für dasselbe Metall nicht konstant, sondern u. a. mit der Stromdichte ansteigend. Ist nun für bestimmte Bedingungen in einer Metallsalzlösung $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so wird die Wasserstoffentwicklung einem gewissen Teil der Stromarbeit entsprechen, welcher durch das an der Kathode herrschende Verhältnis von p und p' bedingt ist; mit eben dem gleichen Anteil der kathodischen Stromdichte wird die Wasserstoffentwicklung vor sich gehen. Steigert man nun die gesamte Stromdichte an der Kathode, und würden jetzt beide Vorgänge in demselben Verhältnis wie vorher nebeneinander sich abspielen, so würde auch die Wasserstoffentwicklung mit größerer Stromdichte als vorher erfolgen. Dadurch würde η gesteigert werden. Da nun aber durch die Erhöhung der Stromdichte das Verhältnis von p und p' an der Kathode kaum eine Veränderung erfahren dürfte, kann $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ nur bleiben, wenn η nicht ansteigt, also bei steigender Gesamtstromdichte der auf die Wasserstoffentwicklung entfallende Stromanteil immer mehr herabgeht.

Endlich ist es auch für tunlichste Zurückdrängung der Wasserstoffentwicklung von Wichtigkeit, den Überschuß der Metallionen gegenüber den Wasserstoffionen an der Kathode möglichst hoch zu bemessen, also p groß, p' klein zu halten.

Die der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles aus wässeriger Lösung günstigsten Bedingungen sind also: Anwendung hoher Stromdichte und recht konzentrierter, höchstens ganz schwach saurer Lösungen einfacher Salze des betreffenden Metalles.

Einige Beispiele mögen dies erläutern: Ein nur schwer aus der wässerigen Lösung seiner Salze abscheidbares Metall ist das Chrom[1]). Doch wird es als schön dichter Metallniederschlag gewonnen, wenn eine konzentrierte, etwa 100 g Chrom in 1 Liter enthaltende, möglichst säurearme Lösung von Chromsulfat oder Chromchlorid mit hoher kathodischer Stromdichte, von etwa 0,1 Amp/qcm, elektrolysiert wird[2]). Wählt man diese zu gering oder die Lösung zu schwach, so entweicht Wasserstoff in reichlichem Maße, und an der Kathode entstehen neben und an Stelle von metallischem Chrom Hydroxyde desselben.

Aus $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung kann bei einer Stromdichte von 0,005 Amp/qcm bei gewöhnlicher Temperatur Zink auf einer Platinkathode und gegenüber einer

[1]) Das Potential des Chroms gegen $^1/_1$-n-KCl wurde von W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER zu mindestens +0,63 Volt ermittelt [Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. 34, 212 (1904)].

[2]) R. BUNSEN, Pogg. Ann. 91, 691 (1850); B. NEUMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 656 (1901).

Zinkanode fast in der theoretischen Stromausbeute abgeschieden werden, auch wenn die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure 0,1-normal ist. Elektrolysiert man aber eine neutrale, 0,001-n-$ZnSO_4$-Lösung mit der gleichen Stromdichte, so entwickelt sich an der Kathode lebhaft Wasserstoff und neben wenig Zink entstehen hier reichliche Mengen von Zinkhydroxyd, durch welche der Elektrolyt bald milchig getrübt wird. Sehr begünstigt wird die Bildung des Hydroxyds, wenn man die Elektrolyse bei etwa 90° ausführt. Denn gesteigerte Temperatur bewirkt Erhöhung des Dissoziationsgrades des Wassers, also auch der Hydrolyse von Salzen, und begünstigt dadurch die Wasserstoffentwicklung. Andererseits wird, ganz ähnlich wie es für Sauerstoff schon festgestellt ist, wahrscheinlich auch für Wasserstoff mit gesteigerter Temperatur der Betrag der Überspannung geringer. Durch die Abscheidung dieser Verbindung vermindert sich an der Kathode die Zinkionenkonzentration so stark, daß dadurch die Wasserstoffentwicklung eine neue Begünstigung erfährt.

Ist nun ein Metall noch erheblich positiver als Zink, und ist zumal sein Hydroxyd sehr schwer löslich, so tritt der Fall ein, daß auch ein Strom von hoher Dichte an der Kathode aus der stark konzentrierten neutralen Metallsalzlösung nur Wasserstoff und das Metallhydroxyd abscheidet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den stärker elektropositiven Metallen das Mangan aus sehr konzentrierter Lösung noch abgeschieden werden kann, daß dagegen das Aluminium, das Magnesium und die Metalle der sogenannten seltenen Erden wie Cer, Lanthan usf. auch nicht aus hochkonzentrierter wässeriger Lösung ihrer einfachen Salze, geschweige denn einer Lösung ihrer Komplexsalze vom Strome abgeschieden werden können, sondern daß an ihrer Stelle nur ihre schwer löslichen Hydroxyde an der Kathode entstehen.

Es sind nun aber nicht alle Hydroxyde der Metalle in Wasser so außerordentlich schwer löslich wie etwa Tonerde, sondern die Hydroxyde gerade der elektropositivsten Metalle, der Erdalkali- und der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, ja zum Teil äußerst leicht löslich. Treten diese nun an der Kathode auf, während sich hier Wasserstoff entwickelt, so bewirkt ihre Entstehung nicht wie dort eine Verminderung der Metallionenkonzentration, da die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden etwa den gleichen Dissoziationsgrad wie ihre Salze haben; dagegen wird durch die starke Anreicherung der OH' an der Kathode die H'-Konzentration vermindert, die Wasserstoffentladung also erschwert.

Das zur Wasserstoffentwicklung aus n-Alkalilauge erforderliche Mindestpotential beträgt nahe 0,8 Volt und das hier bei größeren Stromdichten sich einstellende Kathodenpotential wird auch bei hoher Überspannung kaum erheblich über 2 Volt liegen. Dorn und Völlmer[1]) aber fanden bei −80° Natrium gegen Salzsäure um etwa 1,54 Volt positiver als Zink, welches bei +13° in Salzsäure tauchte; das Potential des Natriums läge demnach für −80° bei etwa +2,34 Volt, während Wilsmore[2]) auf anderem Wege das elektrolytische Potential des Natriums für gewöhnliche Temperatur zu +2,8 Volt, das des Kaliums zu +3,2 Volt abschätzt. Danach erscheint es im hohen Maße unwahrscheinlich, daß reine Alkalimetalle oder die ihnen im Potential ähnlichen Erdalkalimetalle aus wässeriger Lösung an der Kathode abgeschieden werden.

b) Entstehung von Legierungen an der Kathode.

Die bisherigen Überlegungen betreffs der elektrolytischen Abscheidbarkeit elektropositiverer Metalle aus wässeriger Lösung beschäftigten sich mit den Arbeitsbeträgen, welche einerseits zur Abscheidung des Wasserstoffes, andererseits zu der eines Metalles erforderlich sind. Die letzteren Beträge können nun er-

[1]) Wiedem. Ann. 60, 468 (1897).
[2]) Zeitschr. phys. Ch. 35, 318 (1900).

heblich vermindert werden, wenn statt des reinen Metalles auf der Kathode eine Legierung desselben, etwa mit dem Kathodenmaterial, vom Strome erzeugt wird.

In Legierungen besitzen sehr oft die Metalle, wie unten noch näher ausgeführt werden soll, eine kleinere Lösungstension als im freien Zustande. Ein Elektrodenmetall, mit welchem das Metall des Elektrolyten eine solche Legierung bilden kann, erleichtert also dessen elektrolytische Abscheidung, wirkt depolarisierend auf diese. In Gestalt solcher Legierungen können nun auch die elektropositivsten Metalle, die Alkali- und Erdalkalimetalle, aus ihren wässerigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden werden.

Insbesondere die Alkalimetalle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Quecksilber, Blei oder Zinn sehr leicht unter starkem Energieaustritt, unter lebhafter Wärmeentwicklung, kristalline Legierungen geben, in denen die Lösungstension der Alkalimetalle so herabgemindert ist, daß sie in ihnen viel weniger lebhaft als im freien Zustande Wasser zersetzen.

Seit DAVY ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse einer Alkalisalz- oder Alkalihydratlösung zunächst gar kein Wasserstoff auftritt, sondern nur Alkaliamalgam entsteht[1]). Die Neigung des Quecksilbers zur Aufnahme von Alkalimetallen ist so groß, daß selbst das dem Kalium analoge Ammonium durch Elektrolyse einer Salmiaklösung an einer Quecksilberkathode in Gestalt eines leicht Ammoniak und Wasserstoff entwickelnden Amalgams elektrolytisch abgeschieden werden kann[2]).

Das Potential von Natriumamalgamen, welche einige Zehntelprozent Natrium enthalten, fanden F. HABER und M. SACK[3]) etwa 1,0 Volt positiver, als es eine Wasserstoffelektrode gegen die gleiche Natronlauge ist. Bei der hohen Überspannung des Wasserstoffes am Quecksilber kann eine Kathode aus diesem Metalle sehr leicht auf so hohe Potentiale polarisiert werden. Auch erheblich natriumreichere Amalgame sind in ihren Potentialen, welche von den Verbindungen Hg_6Na und Hg_5Na herrühren, nur wenig positiver als die genannten, an Hg_6Na noch armen Amalgame. Es ist deshalb bei einigermaßen hoher Stromdichte möglich, auch festes Natriumamalgam an der Kathode zu erhalten. Da die Verbindung Hg_6Na kristallisiert, genügt hierzu ein Natriumgehalt von nur 1,88 % in dem an der Elektrodenoberfläche vorhandenen Amalgam.

Bei der elektrolytischen Erzeugung von Alkaliamalgamen ist die Kathode während der Elektrolyse entfernt von dem Zustande, welcher ihrem Gleichgewicht mit einer wässerigen Lösung entspricht. In diesen kehrt sie nach Unterbrechung des Stromes bei dauernder Berührung mit der wässerigen Lösung freiwillig zurück, indem das Amalgam unter Wasserstoffentwicklung Quecksilber und gelöstes Alkali gibt. Dieser Vorgang erfolgt nicht momentan, sondern braucht zu seiner Vollendung Zeit: er verläuft um so schneller, je reicher das Amalgam an Alkalimetall ist. Auch während der Elektrolyse muß, da das Amalgam mit wässeriger Lösung in Berührung ist, diese Wiederzersetzung eintreten. Anfangs, wenn der Alkalimetallgehalt der Quecksilberkathode noch niedrig ist, zersetzt sich das entstehende Amalgam so langsam, daß noch keine Wasserstoffentwicklung sichtbar wird. Da es aber wegen seiner spezifischen Leichtigkeit an der Oberfläche der Kathode bleibt, reichert es sich hier bald so weit an, daß deutliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Diese wird nun immer lebhafter, der Zuwachs an Alkalimetall in der Kathode immer langsamer. Schließlich wird sich in jedem Augenblick gleich viel Amalgam bilden und wieder zersetzen, so daß die Wasserstoff-

[1]) Vgl. SV. ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Ch. 11, 805 (1893).

[2]) Neuere Arbeiten hierüber: M. LE BLANC, Zeitschr. phys. Ch. 5, 467 (1890); A. COEHN, Zeitschr. anorg. Ch. 25, 425 (1900), 38, 198 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 811 (1904) und Zeitschr. Elektroch. 8, 591 (1902). W. KETTEMBEIL, Zeitschr. anorg. Chem. 38, 213 (1904).

[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 251 (1902); M. SACK, Zeitschr. anorg. Ch. 34, 286 (1903); vgl. auch M. REUTER, Zeitschr. Elektroch. 8, 801 (1902).

entwicklung jetzt genau der Stromstärke entspricht. Je schneller die Alkalizufuhr, je höher also die kathodische Stromdichte ist, um so höher muß der Alkalimetallgehalt in der Quecksilberoberfläche steigen, damit die Geschwindigkeit der Zersetzung des Amalgams derjenigen gleich wird, mit welcher es vom Strome erzeugt wird. Deshalb ist es hohe kathodische Stromdichte, durch welche man bis zur Abscheidung der Kristalle von Hg_6Na in der Quecksilberoberfläche gelangen kann.

An Quecksilberkathoden erfolgt also die Elektrolyse der Lösungen von Alkalisalzen bzw. Alkalihydraten unter sekundärer Wasserstoffentwicklung.

Besteht die Kathode statt aus flüssigem aus starrem Metall, so kann ihre Fähigkeit, Alkalilegierungen zu geben, nur von der äußersten Oberflächenschicht betätigt werden. Hier wird sich aber dann sehr schnell eine so alkalireiche Legierung bilden, daß sie auch alsbald nach Beginn der Elektrolyse sehr energisch mit Wasser reagiert; die nach Stromunterbrechung auf der Kathode verbleibende Menge der Alkalilegierung ist dann sehr gering. Daß tatsächlich auch an starren Kathoden, welche sich mit Alkalimetallen legieren können, vorübergehend solche Legierungen auftreten, konnten HABER und SACK[1]) folgendermaßen beweisen. Blei z. B. gibt mit Natrium Legierungen, deren Potentiale zwischen 4,5 und 6,1 % *Na* verhältnismäßig edel sind (0,6 bis 0,34 Volt negativer als *H* in *n*-Alkalilauge), darüber aber erheblich unedler (0,6 bis 1,0 Volt positiv gegen *H* in *n*-Alkalilauge) werden. Während jene mit Wasser nur schwach reagieren, treten die letzteren, z. B. solche mit 8 % *Na*, in Berührung mit Wasser in sehr lebhafte Wechselwirkung und der dabei frei werdende Wasserstoff verstäubt Wolken fein verteilten Bleis in die Flüssigkeit. Polarisiert man nun eine Bleifläche in Alkalilauge kathodisch, so findet lebhafterer Stromdurchgang von einigen Milliampere/qcm erst statt, wenn sie etwa 0,75 Volt positiver als eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten ist; dabei wird die anfangs glatte Elektrode rauh. Offenbar ist es wieder die hohe Überspannung des Wasserstoffes am Blei, welche gestattet, ein Kathodenpotential zu erreichen, bei welchem Alkali-Ionen unter Bildung von Bleinatriumlegierungen entladen werden können; diese müssen hier aber nur in der äußersten Oberflächenschicht der Kathode verbleiben und erreichen hier sehr schnell einen Natriumgehalt über 6,2 %; dadurch ist das Kathodenpotential sowie die Fähigkeit der Elektrode gegeben, unter mechanischer Auflockerung des Bleis mit Wasser lebhaft zu reagieren. Steigert man an einer in Alkalilauge tauchenden Bleikathode die Stromdichte auf 0,3 bis 0,5 Amp/qcm, so wird das Kathodenpotential um 1,5 Volt und mehr positiver als Wasserstoff gegen *n*-Alkalilauge, und die jetzt auf der Kathode entstehende natriumreiche Legierung zersetzt sich mit Wasser unter den gleichen Erscheinungen wie ein dickeres Stück einer durch Zusammenschmelzen von Blei mit etwas größeren Natriummengen gewonnenen Legierung: die Kathode wird nicht nur oberflächlich gelockert, sondern der sich an ihr entwickelnde Wasserstoff führt dunkle Wolken zerstäubten Bleis von ihr fort in den Elektrolyten. Diese, in Alkalilaugen von nahezu beliebiger Konzentration eintretende, zuerst von G. BREDIG und F. HABER[2]) beobachtete Erscheinung zeigt sehr deutlich, wie an der Kathode Natriumlegierungen vom Strom erzeugt werden und sich alsbald immer wieder unter Wechselwirkung mit Wasser von selbst zersetzen.

Ganz ähnliche Erscheinungen der oberflächlichen Auflockerung bei geringerer, der Verstäubung bei hoher Stromdichte zeigen in Alkalilauge auch Zinn, Wismut, Rosesches Metall, Thallium, Antimon, Arsen; auch eine kleine Quecksilberkathode gibt bei sehr hoher Stromdichte (von 7 Amp/qcm) in Kalilauge nach anfänglich überwiegender Bildung von Kaliumamalgam bei der dann heftig eintretenden Wasserstoffentwicklung starke Bildung von Quecksilbernebeln im Elektrolyten. Auch Platin überzieht sich, und zwar besonders leicht bei hoher Stromdichte, als Kathode in Alkalilösungen allmählich mit Platinschwarz, während Anteile des-

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2741 (1898).

selben von der Kathode abfallen[1]). Auch das ist ganz das Verhalten, welches ein kurze Zeit in geschmolzenes Natrium getauchtes Platinblech aufweist, wenn es nachher in Alkohol gebracht wird, welcher die entstandene Platinnatriumlegierung unter Hinterlassung und teilweisem Losreißen von fein verteiltem Platin zerlegt. Ähnliche Auflockerungserscheinungen sind endlich auch an Zinkkathoden beobachtet.

In allen diesen Fällen wird man die kathodische Entstehung des Wasserstoffes bei der Elektrolyse von Alkalihydrat- und Alkalisalzlösungen als sekundär, auf der Einwirkung des primär und in Gestalt von Legierungen mit der Kathode abgeschiedenen Alkalimetalles auf Wasser beruhend ansehen. Der Beginn der Wasserstoffentwicklung aus Alkalilösungen, welcher, wie im vorigen Kapitel gezeigt, umkehrbar beim Eigenpotential des Wasserstoffes an Platinkathoden auch in Alkalilauge erfolgt, darf aber, wie dort gezeigt, auf primäre Entladung der Wasserstoffionen des Wassers zurückgeführt werden. Dieser Vorgang entspricht auch den nur kleinen Stromstärken, welche wenig oberhalb der Zersetzungsspannung Alkalilauge durchfließen können. Sollte der Vorgang der Entladung der Wasserstoffionen in alkalischer Lösung auch größere Stromstärken die Kathode passieren lassen, so müßte, da die Konzentration der $H^{\cdot}$ hier sehr klein ist, in n-Alkalilauge z. B. nur $0{,}6 \cdot 10^{-14}$ Grammionen $H^{\cdot}$ in 1 Liter beträgt, die Geschwindigkeit ihrer Nachlieferung aus dem Wasser eine sehr große sein. Das scheint aber nicht zuzutreffen[2]). Denn für lebhafteren Stromdurchgang durch eine in wässerige Alkalilauge tauchende Kathode bedarf es stets einer erheblichen Steigerung des Kathodenpotentials, und zwar, soweit bisher genauere Untersuchungen vorliegen, stets bis auf Werte, welche den Eigenpotentialen von Alkalilegierungen entsprechen, bei denen also Alkali-Ionen an den betreffenden Kathoden entladen werden können. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei sehr kleinen Stromdichten aus Alkalilösungen an der Kathode primär die $H^{\cdot}$ des Wassers, bei größeren Stromdichten daneben und vorwiegend die Alkali-Ionen (zu Legierungen mit der Kathode) entladen werden[3]). Da an platinierten Kathoden auch bei größeren Stromstärken wegen ihrer großen Oberfläche nur kleine Stromdichten herrschen, könnte hier auch ein größerer Stromdurchgang auf primärer Wasserstoffentwicklung beruhen.

Die für die kathodische Abscheidung der Alkali-(und der Erdalkali-)metalle aus wässeriger Lösung so wichtige elektrolytische Abscheidung von Legierungen ist eine sehr häufige Erscheinung. Es entsteht z. B. eine 2,1 bis 2,6 % *Mg* enthaltende Nickelmagnesiumlegierung, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus einer Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet, während ja reines Magnesium aus wässeriger Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen wird[4]). Auch einander ihren Potentialen nach sehr nahestehende Stoffe, wie Eisen, Kobalt, Nickel, scheiden sich miteinander legiert gleichförmig metallisch ab[5]); in diesen Legierungen ist stets Eisen oder Kobalt dem Nickel gegenüber stärker vorherrschend als in der Lösung. Diese Tatsache zeigt, daß die Abscheidung größerer Mengen bestimmt zusammengesetzter Legierungen aus gegebenen Lösungen sehr schwer tunlich ist. Sie kann offenbar nur dann eintreten, wenn das Abscheidungsverhältnis der Metalle dasselbe wie ihr Konzentrationsverhältnis in der Lösung ist, eine allem Anschein nach bisher praktisch noch nicht verwirklichte Bedingung. Auch die in der Galvanostegie vielfach ausgeübte, unten noch näher zu erörternde galvanische Erzeugung bestimmt zusammengesetzter Niederschläge von Messing aus Komplexsalzlösungen von Kupfer und Zink ist nur in dünner Schicht mög-

[1]) F. Haber, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 447 (1898).
[2]) W. Ostwald, Allg. Ch. 2, 1, 997.
[3]) W. Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1558 (1897).
[4]) A. Coehn, Zeitschr. Elektroch. 8, 593 (1902). A. Siemens, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 249 (1904).
[5]) H. W. Töpfer, Zeitschr. Elektroch. 6, 342 (1899); F. Foerster, ebenda 4, 162 (1897).

lich und das niedergeschlagene Messing enthält stets im Verhältnis zum Zink mehr Kupfer als die Lösung; die Erzeugung solcher Legierungen von gleichmäßiger Zusammensetzung ist also bis jetzt auf nassem Wege in größerem Maße nicht durchführbar.

In enger Beziehung zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen steht die Tatsache, daß der Strom an der Kathode wasserstoffhaltige Metalle zu erzeugen vermag. Eine Palladiumkathode nimmt, wie zuerst GRAHAM gefunden hat, in saurem oder alkalischem Elektrolyten Wasserstoff so lebhaft in sich auf, daß zunächst an ihr Wasserstoffentwicklung gar nicht sichtbar wird, das Palladium wirkt also für Wasserstoffentladung als Depolarisator; dabei dehnt sich anfangs die besonders reichlich von Wasserstoff erfüllte, der Anode zugewandte Seite der Kathode so stark aus, daß sie sich gegen die Anode konvex wölbt; später aber kehrt sich die Biegung ins Gegenteil um, indem nun merkwürdigerweise die Rückseite der Kathode die stärkere Beladung erfährt[1]). Ähnliche Verbiegungen erfahren dünne Bleche von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Blei, Messing und Zinn[2]), welche also auch Wasserstoff bei der Elektrolyse aufzunehmen vermögen. Auch die von G. BREDIG und F. HABER[3]) beobachtete Erscheinung, daß Blei, weniger gut Wismut, bei hoher kathodischer Stromdichte auch in verdünnter Schwefelsäure (z. B. Blei bei 0,25 bis 0,5 Amp/qcm in kalter 1,5 bis 2 g H_2SO_4 in 1 Liter haltender Lösung) stark verstäubt, dürfte auf Bildung und Wiederzersetzung von Blei- bzw. Wismutwasserstofflegierungen beruhen. Merkwürdig ist es, daß diese Erscheinung, im Gegensatz zu der kontinuierlichen Verstäubung in alkalischer Lösung, nur für kurze Zeit an blanker Metalloberfläche auftritt, durch Bloßlegen neuer Oberflächen aber immer wiederholt werden kann.

Häufig ist die Erscheinung, daß der Strom wasserstoffhaltige Metalle niederschlägt. Besonders eingehend ist dies beim Eisen[4]) studiert, welches aus der reinen Lösung seines Chlorürs oder Oxydulsulfats als dichter hellgrauer Niederschlag auf der Kathode erscheint. Dieser enthält reichliche Mengen Wasserstoff; aus einer Lösung von je $^1/_2$ Mol. $FeSO_4$ und $MgSO_4$ in 1 Liter wurden bei 0,022 Amp/qcm Eisenniederschläge von wenigen Grammen dargestellt und in ihnen 0,097 Gewichtsprozent Wasserstoff, d. h. auf 1 Vol. Eisen 112 Vol. Wasserstoff gefunden. Die Wasserstoffmenge ist größer mit steigender Stromdichte; vor allem wichtig ist, daß die ersten Niederschläge auf der Kathode erheblich wasserstoffreicher sind als die folgenden. Die dadurch bewirkte stärkere Volumenausdehnung der unteren Schichten bewirkt, daß sich die Kathode konkav nach der Anode zu biegt oder der sehr spröde Niederschlag zerreißt und, von der Kathode sich abbiegend, zu Halbzylindern aufrollt, die nach der Anode zu offen sind. Diese starken mechanischen Spannungen, vielleicht auch der Wasserstoffgehalt, sind im Elektrolyteisen nicht mehr vorhanden, wenn man es bei etwa 80° niederschlägt[5]). Ein Wasserstoffgehalt ist auch im elektrolytischen Kupfer[6]) sowie Platin[7]) nachgewiesen worden.

c) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle muß man als einen Kristallisationsprozeß betrachten. Bei einem solchen können die einzelnen sich abscheidenden

[1]) TH. GRAHAM, Pogg. Ann. 136, 317; M. THOMA, Zeitschr. phys. Ch. 3, 69 (1889); C. HOITSEMA, ebenda 17, 1 (1895); A. COEHN, ebenda 38, 618 (1901); J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 136, 483 (1869).

[2]) GOUY, Compt.-rend. 96, 1495 (1883).

[3]) a. a. O.

[4]) LENZ, Pogg. Ann. 5. Ergänzbd. 242 (1871); F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 4, 410 (1898).

[5]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

[6]) J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 75, 337 (1848).

[7]) F. KOHLRAUSCH, Wiedem. Ann. 63, 423 (1898).

Kristalle in der mannigfachsten Weise sich aneinander lagern. Dadurch wird die sehr verschiedenartige Form bedingt, in welcher die elektrolytischen Metallniederschläge auftreten. Aus den Lösungen der einfachen Salze der Metalle findet bald eine sehr dichte, gleichmäßige und feinkörnige Ablagerung statt, wie bei Eisen, Kobalt und Nickel; sie kann hier so innig sein, daß unter Umständen z. B. das Nickel auf der Kathode einen spiegelnden Überzug bildet. Zur Bildung größerer Kristalle, die aber noch einen gleichmäßigen, fest zusammenhaftenden Überzug bilden, führen Kupfer, Chrom und Zink, von denen dieses schon zur Bildung einzelner ästeliger Auswüchse, zumal an Stellen höherer Stromdichte, also an den Rändern der Kathode, neigt, eine Neigung, welche bei dem aus seiner Sulfat- oder Chloridlösungen sich abscheidenden Kadmium noch stärker hervortritt. In einzelnen oft schön verzweigten Nadeln und Blättern, die schnell nach der Anode hinüberzuwachsen streben, scheiden sich aus den Lösungen ihrer einfachen Salze Silber, Blei, Thallium, Zinn ab, während Platin aus salzsaurer Lösung als mehr oder weniger feines, lockeres Pulver auf der Kathode erscheint.

Die Form der Niederschläge ist für das gleiche Salz in hohem Grade von der Konzentration der Lösungen abhängig. Steigert man diese sehr, so können auch Metalle, welche sonst einzelne Kristalle geben, in Gestalt dichter zusammenhängender Niederschläge auftreten, wie z. B. Blei[1]) aus gesättigter Nitratlösung, Zinn[2]) aus hoch konzentrierter Chlorürlösung. Je geringer aber die Metallkonzentration wird, um so kleiner werden die abgeschiedenen Kristalle, um so lockerer ihr Zusammenhalt; so entsteht aus verdünnteren Kupfersulfatlösungen pulveriges, an der Kathode wenig festhaftendes Kupfer, beim Blei ein schwammiges Aggregat feinster Nadeln, aus Zinklösungen Zinkschwamm usf.

Eine starke Verminderung der Konzentration der abzuscheidenden Metallionen an einer Kathode wird nun durch eine Steigerung der Stromdichte bewirkt. Diese ist also ebenfalls, und wie man sieht, im wesentlichen nur mittelbar, bestimmend für die Form der Metallniederschläge. Es bedarf einer um so höheren Stromdichte, damit lockere oder pulverige Metallniederschläge entstehen, je höher die Konzentration des angewandten Elektrolyten ist[3]).

Da man aber die während der Elektrolyse an einer Elektrode eintretenden Verarmungserscheinungen, wenigstens soweit sie sich nicht auf die unmittelbar an die Elektrode angrenzende Lösungsschicht beziehen, durch Bewegung des Elektrolyten beseitigen kann, so vermag die gleiche Stromdichte aus der gleichen Metallsalzlösung Metall in sehr verschiedener Form niederzuschlagen, je nachdem der Elektrolyt mehr oder weniger lebhaft bewegt wird. Wie aber schon oben gezeigt wurde, bedarf es sehr energischer Bewegung der Lösungen gegen die Elektrode, um die in deren Umgebung durch höhere Stromdichten bewirkten Konzentrationsverminderungen auszugleichen. Diese Bewegung kann entweder dem Elektrolyten erteilt werden, indem man in ihm ein schnellaufendes Rührwerk anbringt, oder indem man den Elektrolyten gegen die Elektrode strömen läßt, ihn etwa gegen diese spritzt[4]), oder indem man die Elektrode in lebhafte Bewegung, z. B. schnelle Rotation, versetzt[5]). So erhält man Kupfer aus langsam bewegter normaler Sulfatlösung bei 0,07 Amp/qcm als lockeres Pulver; läßt man aber die als Zylinder gestaltete Kathode mit einer Geschwindigkeit von 1000—3000 Umdrehungen in der Minute rotieren, so bildet das Kupfer auf ihr einen dichten, fein kristallinen Überzug, auch wenn die Stromdichte 0,2 bis 0,3 Amp/qcm beträgt. Ähnlich günstige Wirkungen starker Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und Elektrode werden auch bei Zink und Nickel erzielt.

---

[1]) L. Glaser, Zeitschr. Elektroch. 7, 365, 381 (1900).
[2]) W. Pfannhauser, Zeitschr. Elektroch. 8, 41 (1902).
[3]) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 106 (1897).
[4]) J. B. C. Kershaw, El. Rev. N. Y. 42, 405.
[5]) Zeitschr. Elektroch. 7, 33 (1900); Elektrochem. Ind. 1, 310 (1903).

Da die Diffusionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung stets erhöht wird, so kann auch letztere dem Eintreten zu starker Verarmungserscheinungen an arbeitenden Elektroden entgegenwirken. In der Tat hat sich z. B. beim Kupfer die Anwendung gesteigerter Badtemperatur als dem Erscheinen dichter Niederschläge günstig erwiesen, und auch beim Golde, welches aus kalter Chloridlösung leicht pulverig ausfällt, erlaubt die Benutzung heißer Chloridlösung selbst bei der hohen Stromdichte von 0,1 Amp/qcm kompakte Metallniederschläge zu gewinnen.

Die zuletzt erwähnte Stromdichte muß für die praktische elektrolytische Metallabscheidung als ausnehmend hoch bezeichnet werden. Die Neigung der Metalle, bei höherer Stromdichte pulverig auf der Kathode aufzufallen, wenn man nicht besondere, in ihrer Durchführung immerhin nicht kostenlose Maßnahmen trifft, führt zu dem praktischen Ergebnis, daß man bei elektrolytischen Metallabscheidungen Stromdichten von beschränktem Betrage anwendet; solche von 0,01 bis 0,02 Amp/qcm können bei gewöhnlicher oder mäßig gesteigerter Temperatur in diesem Zweige der angewandten Elektrochemie als die normalen gelten, während bei andersartigen elektrochemischen Prozessen oft viel höhere Stromdichten benutzt werden.

Von sehr erheblichem Einfluß ist aber auch die Natur des Salzes, in welchem ein Metall in der Lösung sich befindet, auf die Form, in welcher es vom Strome abgeschieden wird. So gestattet eine kieselfluorwasserstoffsaure Lösung von Blei[1]) oder Kadmium[2]), diese sonst zur Bildung von Kristallblättern oder ästeligen Auswüchsen neigenden Metalle in dichten, fein kristallinen Niederschlägen zu erhalten, welche als zusammenhängende, ebene Platten ganz wie solche von Elektrolyt-Kupfer oder -Zink von der Kathode abzuheben sind. Umgekehrt wird Zink aus ammoniakalischer Lösung in einzelnen Kristallnadeln und -blättern niedergeschlagen[3]).

Besonders stark tritt der Einfluß des Elektrolyten auf die Form der kathodischen Metallabscheidung hervor, wenn die Lösung Komplexsalze enthält, in deren Anionen das Metall sich befindet[4]). Meist erhält man dann sehr feinkörnige, glatte und dichte Niederschläge, z. B. von Gold, Silber, Kupfer, Zink aus ihren Lösungen in Cyankali, Natriumthiosulfat oder -tartrat. Auch das so hervorragend zur Bildung von Kristallnadeln neigende Zinn kann aus seiner Lösung in Pyrophosphat oder Ammoniumoxalat als zusammenhängender Überzug wenigstens in dünner Schicht niedergeschlagen werden.

Unter Umständen ist es auch für die Form der Metallfällung nicht gleichgültig, in welcher Wertigkeitsstufe ein Metall in der Lösung vorliegt. So erscheint Blei nur dann in größeren Kristallen, wenn der Elektrolyt ausschließlich zweiwertige Blei-Ionen enthält, während ein Gehalt an vierwertigem Blei in der Lösung stets die Abscheidung schwammigen Bleis verursacht[5]).

Sehr merkwürdig ist der oft erhebliche Einfluß mancher zumal kolloïdal in Lösung befindlichen organischen Stoffe, von denen oft nur Spuren genügen, um

---

[1]) A. G. Betts, Elektroch. Ind. 1, 407 (1903).

[2]) H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 229 (1905).

[3]) Th. Richards und G. N. Lewis, Zeitschr. phys. Ch. 28, 3 (1899); F. Foerster und O. Günther, Zeitschr. Elektroch. 6, 303 (1899).

[4]) Eine interessante Theorie dieses Verhaltens s. H. Danneel, Zeitschr. Elektroch. 9, 763 (1903). Nach den Ausführungen von F. Haber (s. oben S. 107 u. 170) ist es wahrscheinlich, daß aus vielen Komplexsalzlösungen die Metalle nicht durch Entladungen der mit den hoch komplexen Anionen im Gleichgewicht befindlichen, aber in verschwindender Konzentration vorhandenen Metallionen, sondern unmittelbar aus den komplexen Anionen abgeschieden werden: z. B. das Silber aus seiner Cyankalilösung durch den Vorgang $AgCy_2' + \ominus \rightarrow Ag + 2\,Cy'$. Möglicherweise steht auch diese besondere Art der kathodischen Abscheidung in Zusammenhang mit der eigenartigen Form der aus Komplexsalzen vom Strome niedergeschlagenen Metalle.

[5]) K. Elbs und F. W. Rixon, Zeitschr. Elektroch. 9, 267 (1903).

die Form der kathodisch abgeschiedenen Metalle sehr wesentlich zu ändern. So machen kleine Mengen in Kupfersulfatlösungen vorhandener Gelatine oder Spuren von Kautschuk den Kupferniederschlag äußerst feinkörnig, sammetartig, aber zugleich brüchig[1]), ganz kleine Mengen von Gelatine beseitigen völlig die auch in kieselfluorwasserstoffsaure Lösung nicht ganz fehlende Neigung des Bleis und des Kadmiums, an den Elektrodenrändern ästelig auszuwachsen[2]), und ähnliches ist auch in vielen anderen Fällen beobachtet. Die organischen Stoffe gehen dabei spurenweise in das Elektrolytmetall über.

Eine eigentümliche Erscheinung beobachtet man manchmal an solchen Stellen, wo eine Kathode durch die Oberfläche einer Metallösung geführt wird: von hier wächst nämlich oft das sich abscheidende Metall längs der Flüssigkeitsoberfläche hin als dünnes, nach oben trockenes, bald fein verästeltes, bald blattartiges Gebilde an. Bedingt ist die Erscheinung durch geringe Mengen von Verunreinigungen, die auf der Lösung schwimmen. Auch an der Grenze zweier Flüssigkeiten treten ähnliche Erscheinungen auf: die hier sich abscheidenden Metalle breiten sich längs der Grenzfläche aus, ohne in eine der beiden Flüssigkeiten hineinzuwachsen. Besonders beim Silber und beim Zink sind diese Tatsachen beobachtet worden[3]).

Der Vorgang der elektrolytischen Metallfällung dürfte sich in Wirklichkeit nicht immer ganz so einfach abspielen, wie es nach dem bisher Gesagten scheinen möchte. Man kann Metalle aus ihren Salzlösungen auch dadurch abscheiden, daß man auf letztere chemische Reduktionsmittel einwirken läßt. Wendet man dabei verdünnte Lösungen an, so erhält man oft kolloïdale Lösungen der Metalle z. B. braune von Silber, purpurrote von Gold. Aus ihnen können (vgl. S. 92) unter Umständen die Metalle in Gestalt ihrer Hydrogele ausgefällt werden, d. h. in Gestalt meist dunkler, amorpher Niederschläge, welche mit Wasser wieder kolloïdale Lösungen geben. Sowohl diese wie die Gele sind unbeständig und gehen bei Berührung mit Säuren oder Salzlösungen von selbst unter Energieaustritt in den stabileren kristallinen, regulinischen Zustand der Metalle über. Es liegen hier Fälle vor, in welchen eine zuerst von W. OSTWALD in ihrer Allgemeinheit erkannte Regel zum Ausdruck kommt. Nach dieser sucht ein von selbst verlaufender chemischer Vorgang zunächst unter möglichst geringem Austritt von freier Energie stets zur nächstliegenden Reaktionsstufe zu führen; diese aber ist oft ein recht unbeständiges, ein metastabiles System und geht sehr leicht von selbst — oft noch wieder stufenweise — in das stabile System über unter weiterem Austritt von freier Energie. Ein solches metastabiles Zwischenglied bei der Überführung des Systems (Metallion + Reduktionsmittel) in (regulinisches Metall + Oxydationsprodukt) sind die kolloïdalen Metalle und die Gele der Metalle[4]).

Bei der Elektrolyse verdünnter Metallsalzlösungen sind bisher durch kathodische Polarisierung kolloïdale Lösungen nicht beobachtet und können hierbei vielleicht auch nicht entstehen. Dagegen liegen zahlreiche Beobachtungen[5]) vor, nach denen aus stark verdünnten Metallösungen der Strom an der Kathode dunkle amorphe Metallniederschläge gibt, welche in längerer Berührung mit dem Elektrolyten, zumal auch mit konzentrierteren Salzlösungen oder mit der Luft von selbst in den regulinischen Zustand übergehen unter Änderung der Farbe und

[1]) v. HÜBL, Mitteilg. des k. u. k. militär-geographischen Instituts 6, 51 (1886); F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 5, 512 (1899).

[2]) A. G. BETTS a. a. O. H. SENN a. a. O.

[3]) F. KOHLRAUSCH, Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Ges. 1886; F. MYLIUS und O. FROMM, Wiedem. Ann. 51, 593 (1894).

[4]) Vgl. W. OSTWALD, Elektroch. Ind. 2, 395 (1904).

[5]) J. C. POGGENDORF, Pogg. Ann. 75, 337 (1848); F. MYLIUS und O. FROMM, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 645 (1894); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 125 (1897); C. ULLMANN, Zeitschr. Elektroch. 3, 516 (1897).

unter Verdichtung. Beim Silber, Kupfer, Kadmium, Zink sind diese Erscheinungen festgestellt; beim Platin ist das Platinschwarz durch seine besondere Beständigkeit ausgezeichnet: erst bei höherer Temperatur geht es in graues Platin über, und die Wärmeentwicklung dabei kann ein Erglühen veranlassen. Mehrere dieser „schwarzen Metalle", wie das schwarze Silber oder das schwarze Kupfer, (welches z. B. aus neutraler 0,1-$n\,CuSO_4$-Lösung mit 0,1 Amp/qcm erhalten wird), oder das Platinschwarz, haben sich als schwach wasserstoffhaltig erwiesen und geben beim Übergang in den regulinen Zustand den Wasserstoff ab. Ob dies für das Auftreten dieser Substanzen wesentlich ist, ist noch eine offene Frage. Aber auch Gele sind niemals rein (s. o. S. 93), und es ist Tatsache, daß das Eingehen kleiner Mengen von metallischen Verunreinigungen in elektrolytisch niedergeschlagene Metalle dem Auftreten schwarzer Metalle sehr günstig ist, z. B. die Anwesenheit kleiner Mengen von Bleisalzen in einer zur Erzeugung von Platinschwarz dienenden Platinlösung (S. 76). Mit dem Auftreten solcher amorphen Zwischenstufen aus verdünnten Metallsalzlösungen dürfte es zusammenhängen, daß aus solchen so leicht pulverige Metallniederschläge auf der Kathode entstehen.

Ebenfalls als ein metastabiles Zwischenprodukt, dessen Natur freilich noch völlig rätselhaft ist, muß das zuerst von GORE entdeckte „explosive Antimon"[1]) angesehen werden. Während aus der Lösung von sulfantimonsaurem Natrium, Na_3SbS_4, also einem seiner Komplexsalze, sehr reines Antimon in fein kristallinen Platten vom Strome sich abscheiden läßt[2]), wird bei gewöhnlicher Temperatur aus einer salzsauren Lösung von mindestens 10 % Antimonchlorid auf der Kathode ein dichter, stahlblanker Überzug niedergeschlagen, welcher keine kristalline Struktur erkennen und sich bei ganz niederer Temperatur zu feinstem Pulver zerstoßen läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur aber zerfällt diese Substanz durch Ritzen oder Schlag mit explosiver Heftigkeit unter starker Wärmeentwicklung und Ausstoßung von Antimontrichloriddämpfen in ein metallisch aussehendes Pulver, welches beim Erhitzen zu gewöhnlichem Antimon schmilzt und dabei weitere Mengen von $SbCl_3$ abgibt. Insgesamt enthält das bei 15° gewonnene explosive Antimon 4,5 bis 10,5 % $SbCl_3$, wenn im Elektrolyt 10 bis 85 % dieses Chlorids vorhanden sind; das Antimonchlorid ist im explosiven Antimon nicht als Verunreinigung mechanisch eingeschlossen, sondern gehört zu dessen chemischer Eigenart.

d) Das Verhalten von Anionen bildenden Elementen an der Kathode.

Anhangsweise sei hier noch das Folgende erwähnt: Wie oben schon betont, veranlaßt kathodische Polarisierung an einer Elektrode, deren Eigenpotential durch ein Anionen bildendes Element, z. B. ein Halogen, bestimmt ist, also durch $-\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{k c_{x_2}}{(c_{x'})^2}$ gegeben ist, denjenigen Vorgang, welcher den Wert des Potentials im gleichen Sinne verschiebt, wie die kathodische Polarisierung, d. h. dasselbe positiver macht. Ein solcher Vorgang ist hier der im Sinne der Gleichung

$$X_2 + 2\ominus \rightarrow 2X'$$

verlaufende, welcher, indem er sich vollzieht, eine Verkleinerung von c_{x_2} bzw. eine Vermehrung von $c_{x'}$ bewirkt. Demgemäß verschwinden an einer Platinkathode freie Halogene, indem sie zu Halogenionen reduziert werden, ganz so wie Metallionen hier zu Metallen reduziert werden.

---

[1]) Phil. Mag. [4] 9, 73 (1855); neuere Arbeiten rühren besonders her von E. COHEN und W. E. RINGER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 1 (1904), E. COHEN, E. COLLINS und TH. STRENGERS, ebenda. 50, 291 (1904).

[2]) Zeitschr. Elektroch. 2, 524 (1896).

Besonders interessant treten diese Beziehungen an einer aus elementarem Tellur bestehenden Kathode hervor. Diese ist metallisch leitend und entsendet, in Kalilauge kathodisch polarisiert, Telluranionen Te'' in Lösung: $Te + 2\ominus \rightarrow Te''$, welche dieser an der Kathode eine tiefrote Farbe erteilen. Gelangt dann die rote Lösung des Kaliumtellurids an der Oberfläche der Flüssigkeit unter den Einfluß des Luftsauerstoffs, so oxydiert dieser im Sinne der Gleichung: $Te'' + O + H_2O \rightarrow Te + 2\,OH'$ hier wieder das Tellurid zu Kali und freiem Tellur, welches als dunkle Wolke sich abscheidet[1]).

2. Das Verhalten der Metalle an der Anode.

a) Allgemeines.

Wird eine metallische Elektrode anodisch polarisiert, so kann sie, wie in Kapitel 9 gezeigt, dem dadurch auf sie ausgeübten Zwange entsprechen, indem sie Metallionen in den Elektrolyten entsendet, sich auflöst. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß unter der Wirkung anodischer Polarisierung Anionen entladen werden. Da im allgemeinen die Eigenpotentiale der Metalle viel positiver sind als diejenigen der Anionen bildenden Elemente, so ist meist zu deren Abscheidung eine stärkere anodische Polarisierung erforderlich als zur Auflösung von Metallen. Bezüglich der Verwirklichung dieser Möglichkeiten können nun drei Fälle eintreten:

1. Die ganze anodische Stromarbeit wird durch den Vorgang $M + n\oplus \rightarrow M^{n\ominus}$ (also Bildung von Kationen) gedeckt, die Anode ist eine lösliche Anode; dies trifft zu z. B. bei Anoden aus Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium, Zink, welche in die Lösungen ihrer Salze tauchen.

2. Die anodische Stromarbeit wird ausschließlich durch den Vorgang

$$X^{m\ominus} + m\oplus \rightarrow mX$$

(also Entladung von Anionen) bestritten, die Anode ist eine unlösliche Anode. Dies trifft ganz streng zu nur an Anoden aus Platin, und annähernd streng an Anoden aus Iridium, Palladium, Eisen oder Nickel, bei den beiden letzteren zumal, wenn sie in Alkalilauge als Anoden dienen.

3. Die anodische Stromarbeit besteht gleichzeitig in einer Metallauflösung und einer Entladung von Anionen, die Anode ist eine teilweise lösliche Anode. Der Fall, daß an einer Kupferanode in Natronlauge gleichzeitig Kupferoxyd und Sauerstoff entstehen, oder daß an einer Goldanode in kalter Salzsäure Gold sich löst und zugleich Chlor sich entwickelt, gehört hierher.

Es soll im folgenden zunächst nur von löslichen Anoden die Rede sein und später soll der teilweise oder vollständige Verlust der Löslichkeit von Metallelektroden durch den Eintritt des sogenannten passiven Zustandes näher erörtert werden.

b) Das Verhalten löslicher Anoden.

I. Das Potential sich lösender Anoden.

Das Inlösunggehen eines Metalles an der Anode ist die Umkehrung seiner Abscheidung an der Kathode. Taucht ein lösliches Metall in die Lösung eines seiner Salze, so wird, wenn die kathodische Abscheidung dieses Metalles Arbeit gegen dessen Lösungsdruck erfordert, wie bei Zink, bei seiner Auflösung unter anodischer Polarisierung die gleiche Arbeit gewonnen werden, und wenn die Metallabscheidung, wie bei Kupfer, einen Arbeitsgewinn bedeutet, so wird die anodische Auflösung

[1]) G. Magnus, Pogg. Ann. 17, 521 (1829); J. C. Poggendorf, ebenda 75, 349 (1848).

die gleiche Arbeit verbrauchen. Besteht also eine lösliche Anode aus demselben Metall wie dasjenige ist, welches aus der Lösung an der Kathode niedergeschlagen wird, so hat die Gesamtarbeit an den Elektroden den Betrag Null, und dem Strome fällt keine andere Arbeit zu als die an der Anode in den Elektrolyten übergehenden Metallionen nach der Kathode zu transportieren, d. h. die Klemmenspannung ist jetzt nur $= JW$, und wird erst gleich Null, wenn auch $J = 0$ wird, d. h. unter solchen Bedingungen kann mit beliebig kleinen Spannungen Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen. Das ist aber die Erscheinung, deren theoretische Wichtigkeit für das Verständnis des Faradayschen Gesetzes und für die elektrolytische Dissoziationstheorie oben (S. 47) hervorgehoben wurde.

Das eben Erörterte ist nun streng genommen ein Idealfall. Das Potential einer löslichen Anode ist nach der Nernstschen Formel bedingt durch die Konzentration der unmittelbar angrenzenden Lösung. Bei endlicher Stromdichte wird diese aber, ganz ähnlich wie die Lösung an der Kathode durch die Entladungen verarmt, durch das Inlösunggehen der Anode gegenüber dem übrigen Elektrolyten sich konzentrieren, weil mehr Metallionen an der Anode in den Elektrolyten treten als gleichzeitig von hier fortwandern und wegdiffundieren. Ebenso wie dort die Verarmungen können hier die Anreicherungen an Metallionen auch durch Bewegung des Elektrolyten zum größten Teil, nicht aber ganz, beseitigt werden. Dadurch entsteht aber zwischen Anode und Kathode, wenn sie aus demselben Metall bestehen, eine Konzentrationskette, deren positiver Pol an der Anode liegt, deren EMK also die Rolle einer freilich nur kleinen Polarisationsspannung spielt. Diese wird offenbar um so größer sein, je geringer die Flüssigkeitsbewegung und je höher die Stromdichten an den Elektroden sind; bei sehr kleinen Strömen ist sie praktisch zu vernachlässigen, und dann gilt streng, daß die Polarisationsspannung bei Benutzung löslicher Anoden und von Kathoden desselben Metalles Null beträgt.

Die Steigerung der Konzentration einer Metallsalzlösung ist begrenzt durch die Sättigung der Lösung mit dem Metallsalz. Ist die Stromdichte so groß, daß die unmittelbar an die Anode angrenzende Lösungsschicht durch das Metallsalz gesättigt wird, so kristallisiert es auf der Anode aus und überzieht diese mit einer erheblichen Widerstand bietenden Salzhaut. Diese Möglichkeit ist ein zweiter Grund dafür, daß man bei der elektrolytischen Darstellung von Metallen, zumal da, wo lösliche Anoden benutzt werden, und das in der Lösung vorhandene Salz nicht sehr löslich ist, allzu hohe Stromdichten gern vermeidet.

II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode.

Betrachten wir nun den Vorgang des Inlösunggehens einer Anode etwas genauer, indem wir zunächst ein einheitliches Anodenmaterial und zwar ein solches annehmen, welches nur eine Art von Ionen zu geben vermag, wie Silber oder Zink. Alsdann sollte die Anode eine genau durch die Strommenge, also durch die Coulombs oder Amperesekunden, gegebene Menge von Ionen in die Lösung entsenden. Aber schon dies ist nicht immer ganz genau zutreffend. Denn z. B. beim Silber, dessen Verhalten im Hinblick auf das Silbercoulometer besonders genau untersucht ist, fanden Th. Richards und Heimrod[1]), daß an der Anode ein wenig mehr Silber in Lösung ging als dem Vorgange $Ag + \oplus \rightarrow Ag^{\cdot}$ entsprechen konnte. Sie nehmen an, daß diese eine gewisse, übrigens durch Berührung mit Silber wieder aufzuhebende, Übersättigung der Lösung an Silber herbeiführende Erscheinung darin besteht, daß von der Anode auch Komplexe $(Ag_n)^{\cdot}$ als einwertige Ionen in kleinem Umfange in die Lösung übertreten. Zum größten Teil zerfallen derartige Komplexe unmittelbar an der Anode in $(n-1)$ $Ag + Ag^{\cdot}$, und das dabei entstehende Silber bedeckt als dünnes schwarzes Pulver, als sogenannter Anodenschlamm, die Anode.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 41, 302 (1902).

Das Zurückbleiben von Anodenschlamm bei der anodischen Auflösung eines chemisch einheitlichen Metalles tritt sehr oft ein, dürfte aber oft im wesentlichen auf eine andere Ursache als die eben erörterte zurückführbar sein. Die einzelnen Teilchen eines und desselben Metallstückes können nämlich untereinander mechanisch verschieden sein: die äußere Schicht des Metalles kann z. B. durch Walzen oder Pressen besonders dicht sein, oder beim schnellen Erkalten eines Gußstückes können die zunächst erstarrten äußeren Teile durch die Volumenänderungen der später erstarrenden inneren Teile gespannt oder zusammengedrückt werden. Da nun aber die elektrolytische Lösungstension (vgl. S. 120) eines Metalles der Ausdruck seiner freien Energie ist und diese durch die Wirkung äußerer mechanischer Kräfte sehr wohl kleine Änderungen erfahren kann, so werden die mechanisch verschieden beeinflußten Metallteilchen auch kleine Unterschiede ihres Lösungsdruckes aufweisen. Der Strom aber sucht stets die geringste Arbeit zu leisten, löst daher zunächst die leichter löslichen Anteile und läßt schwerer lösliche Teilchen zurück. Gelangen diese dabei in schlechten Kontakt mit der Anode, so entziehen sie sich noch mehr der Wirkung des Stromes und gehen in den Anodenschlamm über. Ein vollkommen restloses Inlösunggehen einer starren Anode ist also im allgemeinen nicht zu erwarten, auch wenn sie chemisch einheitlich ist.

Der Einfluß der mechanischen Bearbeitung eines Metalles auf seine Löslichkeit als Anode[1]) tritt namentlich in der Tatsache hervor, daß gewalzte Anoden wenigstens oberflächlich sich oft viel schwerer lösen als gegossene und in üblicher Weise schnell erkaltete. Dies kann dahin führen, daß die oberflächlichen, von der mechanischen Bearbeitung getroffenen Schichten der Anode beim Lösen zum großen Teil übrig bleiben, während die darunter liegenden Teile gelöst, die Elektrode gleichsam ausgehöhlt wird[2]). Dies ist bei technischem (bleihaltigem) Zink wie bei Silber beobachtet.

III. Das anodische Verhalten von Legierungen.

Der oben vorausgesetzte Fall, daß ein chemisch einheitliches Metall als Anode dient, ist praktisch immer nur mehr oder weniger angenähert zu verwirklichen, da absolut reine Metalle streng genommen nicht herstellbar sind.

Das anodische Verhalten von Legierungen wird offenbar stetig übergehen in dasjenige scheinbar chemisch einheitlicher Stoffe.

Eine Legierung ist ein Gemenge mehrerer, mindestens in chemisch nachweisbarer Menge vorhandener Metalle; sie kann unter Umständen auch kleine Mengen von Metalloxyden, -sulfiden, -phosphiden, -karbiden usf. enthalten, muß aber stets durchaus metallische Eigenschaften besitzen. Es sei hier lediglich der einfachste Fall erörtert, daß die Legierung aus zwei Metallen A und B besteht.

Eine solche Legierung ist im starren Zustande fast stets inhomogen. Für die Bestandteile des in der Legierung vorliegenden Gemenges kommen folgende Fälle in Betracht[3]):

1. A und B vermögen sich nicht miteinander zu verbinden: Es kristallisiert aus dem zunächst homogenen Schmelzfluß beim Erkalten allmählich derjenige Bestandteil aus, für welchen die Schmelze den Sättigungsgrad erlangt, etwa A; dann gelangt B in der verbleibenden Mutterlauge in immer größere Konzentration und erniedrigt deren Schmelzpunkt immer tiefer unter denjenigen des reinen Metalles A. Endlich ist dadurch bei der immer tiefer gewordenen Temperatur auch die Sättigung der Mutterlauge mit B erreicht, und dies kristallisiert ebenfalls mit aus; dadurch aber wird der Rest bei der herrschenden Temperatur zu reich an A, und dieses kristallisiert alsbald mit, usf. Jetzt erstarrt also die

[1]) Auch bei der rein chemischen Auflösung in Säuren zeigen dichtere Teile sich als schwerer löslich als weniger dichte Teile.

[2]) F. Mylius und R. Funk, Zeitschr. anorgan. Ch. 13, 151 (1897).

[3]) Vgl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: A. Findlay, Die Phasenregel und ihre Anwendungen.

Mutterlauge im ganzen zu einem sehr innigen Gemisch von A und B und zwar dem niedrigst schmelzenden, dem sogenannten eutektischen Gemenge, welches nun die zuvor ausgeschiedenen Kristalle von A miteinander verkittet.

2. A und B können sich miteinander zu einer oder mehreren, nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzten, Verbindungen vereinigen. Jede solche Verbindung spielt dann die Rolle eines Einzelindividuums für die Erstarrungsverhältnisse. Geben etwa A und B nur die Verbindung A_xB_y, so spielt diese, solange von A mehr in einer Schmelze vorhanden ist als dieser Formel entspricht, gegenüber A die Rolle von B im Falle I, und sobald B im Überschuß ist, ihm gegenüber die von A. In der erstarrten Legierung befindet sich dann im ersten Falle, je nachdem im Schmelzflusse A oder A_xB_y zuerst die der Sättigung entsprechende Konzentration erreicht, A oder A_xB_y neben einem sehr innigen Gemisch von A und A_xB_y, und im zweiten Falle das eutektische Gemisch von A_xB_y und B gegenüber A_xB_y oder B.

Diese Verhältnisse werden dadurch oft verwickelter, daß der sich ausscheidende Bestandteil auch im festen Zustande ein Lösungsvermögen für seinen Legierungspartner hat. Statt reiner Kristalle von A und B oder A_xB_y scheiden sich dann feste Lösungen aus, z. B. von B in A, oder von A oder B in A_xB_y usf. Diese festen Lösungen, in denen der lösende Körper meist ein geringeres Lösungsvermögen auf den anderen ausübt als im flüssigen Zustande, spielen dann die Rollen der Einzelindividuen in obigen Fällen, jedoch mit dem Unterschiede, daß ihre Zusammensetzung keine konstante, sondern eine je nach der Zusammensetzung der Legierung variable ist. Haben beide Teile auch im festen Zustande ein erhebliches, aber begrenztes Lösungsvermögen für einander, so werden, wenn eine Reihe von Legierungen in Betracht kommen, in denen immer mehr B zu A gesetzt wird, die zunächst ausgeschiedenen Kristalle stetig an B zunehmen, bis zur Sättigung daran. Von nun an gesellen sich ihnen Kristalle von B zu, die mit A gesättigt sind; das gegenseitige Mengenverhältnis beider Kristallarten verschiebt sich immer mehr zugunsten der letzteren Kristalle, und endlich sind diese nur allein die sich ausscheidenden. Von nun an entsteht wieder nur eine, in ihrer Zusammensetzung dem reinen Metall B sich stetig nähernden Kristallart.

Das Potential eines Gemenges von zwei einzelnen Metallen[1]) bestimmt offenbar sein Verhalten als Anode; sein Wert ist stets der des positiveren von beiden Metallen, solange auch nur kleine Mengen desselben an der Oberfläche der Legierung frei vorhanden sind[2]).

Befindet sich das positivere Metall aber in fester Lösung in einem negativeren Metall, so ist jetzt seine Lösungstension eine geringere als die des freien Metalles, ganz so wie der Dampfdruck des in Wasser gelösten Äthers kleiner ist als der des reinen Äthers. Ganz dasselbe gilt für eine feste Lösung eines negativeren Metalles durch ein positiveres für den Lösungsdruck des letzteren, gleich wie auch der Dampfdruck des Wassers durch gelösten Äther vermindert wird. Treten solche feste Lösungen auf, so wird also das Potential der Legierungen mit zunehmender Menge des negativeren Bestandteiles sich dessen Eigenpotential allmählich und stetig nähern. Bestehen zwei gesättigte feste Lösungen in mannigfachen Mengenverhältnissen nebeneinander, so entspricht diesem Gleichgewicht ein konstanter Lösungsdruck, ganz wie das System Wasser-Äther einen unveränderlichen Dampfdruck bei konstanter Temperatur besitzt, solange mit Wasser gesättigter Äther und mit Äther gesättigtes Wasser nebeneinander bestehen.

Beispiele für diese dem Falle 1 entsprechenden Möglichkeiten sind Kadmium-Zinn- sowie Kupfer-Silber- und Blei-Wismut-Legierungen. Die Potentiale der ersteren

[1]) Vgl. W. Ostwald, Allgem. Ch. II, 1, 906; W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 22, 539 (1897); A. Ogg, ebenda 27, 285 (1898); vgl. auch F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 8. 541 (1902); W. Reinders, Zeitschr. phys. Ch. 42, 225 (1903).

[2]) St. Lindeck, Wiedem. Ann. 35, 311 (1888).

gegenüber Kadmium bzw. der zweitgenannten Legierungen gegenüber Kupfer in normalen Sulfatlösungen bestimmte HERSCHKOWITSCH[1]):

Kadmium-Zinn		Kupfer-Silber	
Molekularprozente *Cd*	EMK für *Cd/n-CdSO$_4$/* Legierung in Millivolt	Molekularprozente *Cu*	EMK für *Cu/n-CuSO$_4$/* Legierung in Millivolt
89,3	0,2	94,9	−11,0
57,1	0,2	91,3	−12,0
41,8	0,0	57,5	−13,6
25,8	0,4	23.1	−27,0
10,7	−0,2	16,5	−29,6
5,3	−0,4	6,6	−37,0
2,7	−2,6	1,7	−70,0
1,1	−137,6		
0	−163		

Im Falle Kadmium-Zinn ist, wie man sieht, das Potential der Legierung fast durchweg von dem des Kadmiums nicht verschieden, und erst von sehr kleinem Kadmiumgehalt an geht das Potential schnell aber stetig in das des Zinns über, welches wohl kleine Kadmiummengen zu lösen vermag. Beim Kupfer-Silber dagegen tritt schon von recht hohem Kupfergehalt an allmählicher Potentialabfall ein, das Kupfer ist wohl im festen Silber gelöst, wie es auch die Farbe der Legierung andeutet. Der Fall des Nebeneinanderbestehens zweier gesättigten festen Lösungen endlich ist von SHEPHERD[2]) für Bleiwismutlegierungen in Bleichlorid beobachtet: deren Potential steigt, bis dem Blei 10% *Bi* zugefügt ist, bleibt dann konstant bis etwa 90% *Bi* in der Legierung vorhanden sind und steigt von nun an stetig auf den Wert des reinen Wismuts. Hier sind also offenbar die Legierungen 90% *Pb*, 10% *Bi* und 10% *Pb*, 90% *Bi* die beiden gesättigten festen Lösungen.

Scheidet sich ein in einem zweiten gelöstes Metall beim Erstarren der Legierung in chemischer Verbindung mit diesem aus, so ist dieser Fall ein Analogon davon, daß ein Körper, etwa aus Wasser, mit Kristallwasser kristallisiert. Wie dessen Dampfspannung meist sehr erheblich geringer ist als die des reinen Wassers, so ist es auch mit der Lösungstension von Kristallmetall. Darauf beruht das oft benutzte Verfahren, bei Gegenwart eines Überschusses des positiveren Metalles etwaige Verbindungen desselben mit einem negativeren zu isolieren, indem man durch geeignete Lösungsmittel den Überschuß des reinen Metalles beseitigt, während seine Verbindung ungelöst zurückbleibt. So wurden z. B. aus überschüssigem Zink Zn_2Cu[3]), aus überschüssigem Aluminium *AuAl*, $NiAl_3$, Pt_3Al_{10}[4]), $MgAl_4$[5]), aus überschüssigem Magnesium $AlMg_2$[5]), aus überschüssigem Kadmium *MgCd*[6]), $CuCd_3$[7]), aus überschüssigem Zinn $PtSn_4$, $RhSn_3$, $IrSn_3$, $RuSn_3$[8]), Cu_3Sn[9]) bzw. stetig zinnreichere Kristalle (feste Lösungen?), aus überschüssigem Eisen

[1]) Zeitschr. physik. Ch. 27, 123 (1898). Vgl. auch A. P. LAURIE, Journ. Chem. Soc. 1888, 104; 1889, 677; Philos. Mag. [6], 33, 94.
[2]) Journ. Phys. Chem. 7, 15 (1903).
[3]) H. LE CHATELIER, Compt. rend. 120, 835 (1895).
[4]) O. BRUNCK, Ber. d. D. chem. Ges. 34, 2733 (1901).
[5]) O. BOUDOUARD, Compt. rend 132, 1325 (1901).
[6]) Derselbe, ebenda 133, 1003 (1901).
[7]) C. T. P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 135 (1903).
[8]) H. DEBRAY, Compt. rend. 104, 1470, 1577, 1667 (1887).
[9]) H. LE CHATELIER a. a. O., F. FOERSTER, Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 309 (1895).

WFe_2 [1]), CFe_8 [2]) usf. durch Behandeln der Legierungen mit verdünnten Säuren oder mit Salmiaklösung als kristalline Verbindungen abgeschieden.

Das Potential einer Legierung, in welcher solche Verbindungen enthalten sind, wird, solange der Gehalt der Legierung an positiverem Metall noch größer ist, als in der an diesem reichsten Verbindung, das des reinen Metalles sein, da dieses ja frei im Überschusse neben der Verbindung vorliegt, sofern feste Lösung ausgeschlossen ist. Sobald aber die Legierung die Zusammensetzung der Verbindung hat, wird das Potential schnell abfallen. Sofern die Verbindung kein positiveres Potential besitzt, als der reine negativere Legierungspartner, wird dessen Potential das der Legierung werden. Dieser Fall tritt z. B. ein bei Zinn-Kupfer- und Zink-Silberlegierungen, deren Potentiale gegen Zinn in gesättigter Chlorürlösung bzw. Zink in normaler Sulfatlösung von HERSCHKOWITSCH folgendermaßen gefunden wurden:

Zinn-Kupfer		Zink-Silber	
Molekularprozente *Sn*	EMK für $Sn/SnCl_2/$ Legierung in Millivolt	Molekularprozente *Zn*	EMK für $Zn/n\text{-}ZnSO_4/$ Legierung in Millivolt
80,9	0,3	89,0	16,0
68,1	0,4	86,3	16,0
49,7	0,6	85,35	18,0
34,5	5,5	82,64	144
30,3	18,0	80,85	224
28,19	125	77,09	720
25,43	195	68,4	874
20,7	190	57,9	896
11,8	188	41,5	870
0	190	0	950

Der Verlauf dieser Potentiale (Kurve III u. IV), sowie der oben angegebene von *Cd—Sn* (Kurve I), und *Cu—Ag* (Kurve II) ist durch die nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 63) veranschaulicht. Der schroffe Abfall der Kurven *Sn—Cu* tritt ein, wenn die Zusammensetzung $SnCu_8$, derjenige der Kurve *Zn—Ag*, wenn Zn_4Ag erreicht ist. Im ersteren Falle tritt auch sofort das Potential des Kupfers auf, und in der Tat wird dieses Metall auch durch $SnCu_3$-Kristalle nicht aus seiner salzsauren Chlorürlösung gefällt, ist also nicht negativer als diese Verbindung.

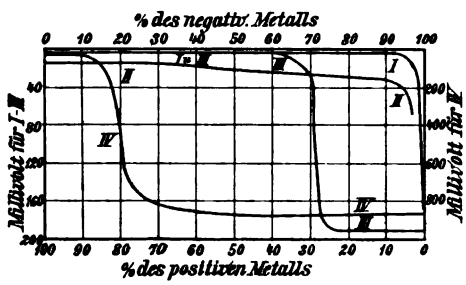


Fig. 63.

Löst sich nun unter dem Einfluß anodischer Polarisierung eine starre Legierung, so ist zu beachten, daß es stets nur die an die Lösung grenzenden Oberflächenschichten sind, deren Potential für den Lösungsvorgang maßgebend ist. Es wird also nur so lange der positivste Legierungsbestandteil in Lösung gehen, als er von der Lösung auch erreicht werden kann. Das hängt nun vor allem von der Menge des positiven Bestandteiles ab, da diese offenbar dessen Angriffsfläche entspricht. Daneben ist auch die Struktur der Legierung mit-

[1]) A. R. BEHRENS und H. VAN LINGE, Zeitschr. analyt. Chem. 33, 513 (1894).
[2]) F. MYLIUS, F. FOERSTER und G. SCHÖNE, Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 38 (1896).

bestimmend: in je größeren Teilen der positivere Bestandteil vorliegt, um so weiter werden die Angriffskanäle sein, durch welche der Elektrolyt auf tiefere Teile treffen kann.

Man ersieht aus diesen Überlegungen, daß eine Trennung zweier miteinander legierten Metalle durch anodische Auflösung sehr oft untunlich oder mindestens unvollständig sein wird. Eine weitgehende Entziehung nur des positivsten Teiles einer Anode durch elektrolytische Auflösung ist nur dann möglich, wenn er in der Legierung stark überwiegt. Der dabei zurückbleibende Anodenschlamm enthält die edleren, d. h. negativeren Bestandteile der Legierung. Daß diese aber in reiner Form, frei von dem positiven Metalle, zurückblieben, ist nach dem oben Dargelegten nicht zu erwarten.

Die tatsächlichen, sehr mannigfachen Erscheinungen erhellen am besten aus folgenden, den vorliegenden Beobachtungen entnommenen Beispielen.

Besteht die Anode aus hochgereinigtem, sehr wenig Blei und Kadmium enthaltendem Zink, so bildet dieses große Kristalle, zwischen denen die die Verunreinigungen enthaltende Mutterlauge als eutektische Mischung erstarrt ist. Die in dieser mit dem insgesamt vorhandenen Blei oder Kadmium in Berührung befindlichen Anteile des Zinks können beim Erstarren gewisse Mengen jener Metalle gelöst behalten. Diese aber vermindern den Lösungsdruck des Zinkes. Der Strom findet genug reines Zink vor und läßt nun die dessen Kristalle umgebenden verunreinigten Teile ungelöst, obgleich in ihnen der Gehalt an fremden Stoffen gelegentlich unter 0,1 % herabgehen kann [1]). Je höher durch Steigerung der Stromdichte das Anodenpotential wird, um so weniger werden natürlich auch diese kleinen Unterschiede der Lösungstension sich betätigen, um so ärmer an Zink wird der Rückstand sein.

In einer Bleiantimonlegierung kann gegenüber einer Lösung von Bleisilikofluorid, selbst wenn der Antimongehalt 10 % beträgt, auch bei niedriger Stromdichte, von etwa 0,006 Amp/qcm, das Blei aus dem zurückbleibenden Antimon vom Strome so weit herausgelöst werden, daß der Anodenrückstand nur 30,0 % *Pb* enthält. Bei der Stromdichte 0,01 Amp/qcm geht aber aus solcher Anode bereits Antimon mit in Lösung.

Eine Silber-Kupfer-Legierung mit 50 bis 60 % *Cu* kann dagegen auch bei kleiner Stromdichte nicht anodisch gelöst werden, ohne daß auch Silber in den Elektrolyten übertritt.

Behandelt man eine Kadmiumanode, welche 5 bis 10 % *Cu* enthält, in neutraler Kadmiumsulfatlösung mit einer Stromdichte von etwa 0,01 Amp/qcm, so hinterbleibt auf der Anode eine dicke, weiche Schicht der kristallinen Verbindung $CuCd_3$ [2]). Da diese selbst 84,15 % *Cd* enthält, ist der Rückstand verhältnismäßig nur wenig kadmiumärmer als die ursprüngliche Legierung, und enthält z. B., wenn in dieser 5 % *Cu* vorhanden waren, etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Kadmiummenge der Anode. Ist die Stromdichte aber wesentlich größer als die angegebene, so wird auch das Kristallkadmium der Verbindung gelöst, es hinterbleibt auch freies Kupfer an der Anode, doch können auch kleine Mengen desselben jetzt mit in Lösung gehen, da $CuCd_3$ sich auch im ganzen lösen kann. Eine weitgehende Trennung von *Cu* und *Cd* wird also durch anodische Lösung gar nicht möglich sein.

Wird eine Zinnplatte mit 10 % Kupfer in Zinnchlorür als Anode benutzt, so geht Zinn in Lösung, während graue Kristalle als Anodenschlamm zurückbleiben, welche mehr Zinn enthalten als der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Dieser Rückstand ist also viel ärmer an Zinn, als der obige an Kadmium, er bleibt auch bei verhältnismäßig hoher Stromdichte unangegriffen. Enthält aber die Anode

[1]) F. Mylius und O. Fromm, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 163 (1895).
[2]) P. Denso, Zeitschr. Elektrochem. 9, 135 (1903).

60% *Cu* (der Formel Cu_3Sn entsprechen 61,17% *Cu*), so kann jetzt nur Lösung erfolgen durch Zersetzung von Cu_3Sn, unter Abgabe von Zinn. Sobald nun die Oberfläche zinnfrei ist, muß sich Kupfer lösen, dann wieder Zinn usf., so daß also jetzt die Legierung als Ganzes sich löst. Ganz ähnlich verhält sich eine Anode aus technischem Messing, welches stets kupferreicher ist als Zn_2Cu, und viele andere Legierungen, in denen der elektropositive Bestandteil nicht stark überwiegt.

IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann?

Noch nicht ganz im gleichen Maße experimentell geklärt wie die oben geschilderten Verhältnisse sind die Tatsachen, nach denen man die Frage beantworten kann: Wie verhält sich ein Metall als Anode, welches verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag? Die Erscheinungen liegen hier dadurch verwickelt, daß die an sich schon recht mannigfachen, allein durch die Potentialverhältnisse gegebenen Möglichkeiten noch durch Reaktionswiderstände, welche unter Umständen der Ionenbildung entgegentreten können, gestört werden. Betrachten wir, wie es im Vorangehenden durchweg geschah, zunächst nur solche Fälle, in denen der anodischen Lösung von Metallen keine besonderen Widerstände entgegentreten, so ergibt sich die Antwort auf obige Frage lediglich im Hinblick auf die Potentialverhältnisse eines Metalles gegen die Lösungen seiner verschiedenen Ionen. Angenommen, es handele sich um ein Metall M, welches zwei verschiedenwertige Ionen zu geben vermag, von denen das der niederen Wertigkeit mit M_n, das der höheren mit M_h bezeichnet sei, und deren Wertigkeit n bzw. h positiven Ladungen entspricht, so können drei verschiedene Vorgänge und demgemäß drei Potentiale in Frage kommen, nämlich

I. das, welches dem Übergange des Metalles in die niedere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{I.} \qquad \varepsilon_{M \to M_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M_n}} \quad ,$$

II. das, welches dem Übergange des Metalles in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{II.} \qquad \varepsilon_{M \to M_h} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_M}{p_{M_h}} \quad ,$$

III. das, welches dem Übergange der niederen in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{III.} \qquad \varepsilon_{M_n \to M_h} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln \frac{K p_{M_n}}{p_{M_h}} \quad .$$

Denken wir uns den Übergang eines Grammatoms eines Metalles in sein höherwertiges Ion einmal unmittelbar verlaufend, und ein andermal zunächst zum niederwertigen Ion und erst von diesem zum höherwertigen geführt, so können die auf beiden Wegen zu erhaltenden oder aufzuwendenden Beträge an elektrischer Arbeit keine verschiedenen sein, weil ganz allgemein bei konstant gehaltener Temperatur die einen umkehrbaren Vorgang begleitenden Energieänderungen unabhängig sind von dem Wege, auf welchem er verläuft. Die elektrische Arbeit, welche auf dem erstgedachten Wege gewonnen wird, beträgt

$$hF \cdot \varepsilon_{M \to M_h} \quad ;$$

diejenige, welche der Vorgang auf dem zweiten Wege liefert, ist

$$nF \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h-n)F \cdot \varepsilon_{M_n \to M_h} \quad .$$

Beide Beträge sind gleich, also folgt:

$$\varepsilon_{M \to M_k} = \frac{n \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h - n)\,\varepsilon_{M_n \to M_k}}{h} .$$

Hierbei ist vorausgesetzt, wie aus der Ableitung der Formel erhellt, daß die Konzentration von M_n für Potential I und III die gleiche ist, und ebenso diejenige von M_k für Potential II und III. Diese von R. LUTHER[1]) gefundene wichtige Beziehung lehrt, daß das zweite der oben genannten Potentiale stets zwischen den Werten des ersten und dritten liegt, wofern nicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Für die gegenseitige Lage der drei Potentiale I, II und III bestehen dann zwei Möglichkeiten: entweder das erste Potentiale $\varepsilon_{M \to M_n}$ ist das positivste und das dritte $\varepsilon_{M_n \to M_k}$ das negativste, oder umgekehrt, das letztere ist das positivste und das erstere das negativste. Wir wollen diese beiden Möglichkeiten als Fall A und B bezeichnen. Wenn wir von links nach rechts immer negativere Potentiale angeben, so bestehen die Potentiallagen:

	I	II	III
im Fall A	$\varepsilon_{M \to M_n}$;	$\varepsilon_{M \to M_k}$;	$\varepsilon_{M_n \to M_k}$
	III	II	I
im Fall B	$\varepsilon_{M_n \to M_k}$;	$\varepsilon_{M \to M_k}$;	$\varepsilon_{M \to M_n}$.

Die Potentiale I—III sind nun in ihrem Betrage abhängig von den Ionenkonzentrationen in den Lösungen, auf welche sie sich beziehen, und zwar in dem Sinne, daß I immer negativer wird, wenn p_{M_n} wächst, III aber dadurch immer positiver wird, zumal wenn zugleich p_{M_k} abnimmt; letzterer Umstand macht aber auch II immer positiver. Die Luthersche Beziehung lehrt nun, daß wie immer M_n und M_k sich ändern, das Potential II stets zwischen I und III liegt. Aber es kann der Wechsel der Konzentrationen von M_n und M_k es dahin bringen, daß I und III gegenüber II ihren Platz tauschen. Soll für ein Metall ausgesagt werden, ob bei ihm Fall A oder Fall B vorliegt, so kann das also nur für bestimmt abgegrenzte Konzentrationen geschehen. Wir wollen annehmen, daß die Potentialwerte, welche zur Kennzeichnung der Fälle A und B dienen, auf gleiche Ionenkonzentrationen von M_n und M_k, etwa die Konzentration von je 1 Grammion im Liter, bezogen sind. Solche Ionenkonzentrationen sind annähernd nur in den Lösungen der einfachen Salze der Metalle möglich.

Taucht nun ein Metall, für welches der Fall A gilt, in eine Lösung, in welcher vorher keines seiner Ionen in praktisch nachweisbarer Menge vorhanden ist, und in welcher ein einfaches Salz von ihm bestehen kann, so wird bei anodischer Polarisierung zunächst nur der Vorgang $M \to M_n$ eintreten, weil ihm das positivste Potential entspricht, er die geringste anodische Polarisierung beansprucht. Das Metall sendet dann seine niedrigerwertigen Ionen in Lösung. Dadurch steigt in dieser die Konzentration von M_n an und wird das erste Potential immer negativer. Ist nun die Entfernung der Potentialwerte von $\varepsilon_{M \to M_n}$ und $\varepsilon_{M \to M_k}$ für gleiche Ionenkonzentrationen keine zu große, so kann für hohe Konzentrationen von M_n und niedrige, aber noch praktisch erkennbare Konzentrationen von M_k Gleichheit der beiden Potentiale eintreten. Dann wird auch der Vorgang $M \to M_k$ an der Anode in merklichem Umfange möglich und wird M_k in einer der Gleichheit beider Potentiale entsprechenden Konzentration an der Anode auftreten. In solchem Falle sind, wie sich aus der Lutherschen Formel ergibt, nicht nur das erste und zweite, sondern alle drei Potentiale einander gleich; M_k kann daher dann ebensogut durch den Vorgang $M_n \to M_k$ wie durch $M \to M_k$ an

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 488 (1900); 36, 391 (1901).

der Anode entstehen. Das Auftreten der Gleichheit aller Potentiale im Falle A wird durch hohe anodische Stromdichte begünstigt, weil diese eine große Konzentration von M_n an der Anode veranlaßt. In dem Maße wie M_k neben M_n unter solchen Bedingungen entsteht, scheint die Anode mit einer Wertigkeit sich zu lösen, welche etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt. Stets aber müssen im Falle A die niedrigerwertigen Ionen in weit überwiegendem Maße bei der Auflösung des Metalles zu einfachen Salzen entstehen. Ein aus dem Metall und einer wesentlich M_k und höchstens ganz untergeordnet M_n enthaltenden Lösung willkürlich hergestelltes System ist unbeständig, da in ihm der den hier möglichen höchsten Verlust an freier Energie veranlassende Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten kann, indem die zur Bildung von M_n erforderlichen Ladungen von M_k abgegeben werden; letzteres wird ermöglicht dadurch, daß der dieser Ladungsentnahme entgegenstehende Vorgang $M_n \rightarrow M_k$ das negativere Potential besitzt und daher den Vorgang $M \rightarrow M_n$ nicht aufhalten kann. Die Summe der in solchem System von selbst sich abspielenden Vorgänge entspricht der Gleichung

$$(h - n)\,M + n\,M_k \rightarrow h\,M_n$$

und ist vollkommen analog der bei der Fällung von Kupfer durch Zink sich abspielenden Vorgänge. Die der angegebenen Gleichung entsprechende Reaktion verläuft so lange, bis die Konzentration von M_n sich auf einen so hohen Betrag gesteigert, die von M_k sich auf einen so kleinen Betrag vermindert hat, daß Gleichheit aller Potentiale, also Gleichgewicht, eingetreten ist. Fall A ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niederen Oxydationsstufe verschwinden läßt.

Der Fall A liegt vor bei einer Eisenanode in Eisenvitriol oder Eisenchlorür, deren Potential in normaler $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung etwa $+0{,}66$ Volt beträgt, während das Potential einer möglichst reinen normalen Eisenchlorürlösung gegen Platin nicht positiver als etwa $-0{,}22$ Volt sein dürfte; Eisen reduziert daher Ferrisalze zu Ferrosalzen. Ähnlich verhält sich Zinn in Zinnchlorür[1]), Salzsäure, Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen[2]), Blei gegenüber Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure[3]), Natronlauge[4]). Stets entstehen hier so gut wie ausschließlich zweiwertige Ionen aus dem Metalle der Anode und die gleichzeitig auftretenden Mengen drei- und vierwertiger Ionen sind verschwindend klein. Auch Antimon und Wismut gehen in Natriumchlorid- und in Salzsäurelösungen bei anodischer Polarisierung praktisch ausschließlich dreiwertig in Lösung[3]).

Im Falle B findet, wenn ein Metall, für welches dieser Fall gilt, in eine Lösung taucht, welche praktisch frei ist von seinen Ionen, und in welcher seine einfachen Salze bestehen können, bei anodischer Polarisierung der Vorgang $M \rightarrow M_k$ als der leichteste statt. Wird durch Steigerung der Konzentration von M_k der Wert des zweiten Potentials immer negativer, so kann, je nach der Entfernung der Werte von $\varepsilon_{M \rightarrow M_k}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ für gleiche Ionenkonzentrationen, früher oder später auch eine praktisch nachweisbare kleine Konzentration von M_n den Wert des Potentials $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ dem des mittleren gleich machen. Jetzt wird neben M_k auch in geringem Maße das niedrigerwertige Ion sich bilden, aber stets wird das Metall überwiegend mit seiner höheren Wertigkeit sich auflösen. Würde auf irgend einem Wege die Konzentration von M_n willkürlich höher gesteigert, als der Gleichheit der Potentiale $\varepsilon_{M \rightarrow M_k}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$, also wiederum auch der Gleichheit aller drei Potentiale, entspricht, so gewinnt das Potential

[1]) H. Wohlwill, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 635 (1903).
[2]) K. Elbs und H. Thümmel, Zeitschr. Elektroch. 10, 364 (1904).
[3]) K. Elbs und R. Nübling, ebenda 9, 781 (1903).
[4]) K. Elbs und J. Forssell, ebenda 8, 760 (1902).

$\varepsilon_{M_n \to M_h}$ von allen dreien den positivsten Wert und der ihm entsprechende Vorgang $M_n \to M_h$ kann nunmehr von selbst verlaufen, indem die zur Bildung von M_h erforderlichen positiven Ladungen durch Übergang eines Teiles von M_n in M geliefert werden. Der dem entgegenstehende Vorgang $M \to M_n$ vermag diesen Ladungsübertritt nicht zu hindern, weil unter der gemachten Voraussetzung $\varepsilon_{M \to M_n}$ negativer ist als $\varepsilon_{M_n \to M_h}$. Der Wechselwirkung von Zink und Kupfersulfat entspricht hier also eine Reaktion gemäß der Gleichung:

$$h\,M_n \to (h-n)\,M + n\,M_h \quad ;$$

sie verläuft so lange, bis die Konzentrationen von M_n und M_h sich auf die der Gleichheit aller drei Potentiale entsprechenden Beträge eingestellt haben. Der Fall B ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigerwertigen Metallionen in einer auch nur kleinen Konzentration nur neben einer überwiegenden Menge der höherwertigen Ionen bestehen können, und anderenfalls von selbst unter Abscheidung des reinen Metalles in die höherwertigen Ionen übergehen, bis das Gleichgewicht

$$h\,M_n \rightleftarrows (h-n)\,M + n\,M_h \quad ;$$

erreicht ist. Die in diesem möglichen Konzentrationen von M_n und M_h sind diejenigen, für welche die Gleichheit aller drei Potentiale gilt, von denen also hier M_h stark überwiegt.

Befindet sich eine Anode, für welche Fall B gilt, in einer Lösung von M_h von bestimmter Konzentration, so wird bei höherer Stromdichte dicht an der Anode eine höhere Konzentration von M_h entstehen als in der übrigen Lösung. Demgemäß wird dicht an der Anode auch eine größere Konzentration von M_n auftreten, als in der die Anode nicht unmittelbar berührenden Lösung bestehen kann. Entfernt sich dann diese an M_n konzentriertere Lösung von der Anode, so muß sich in der übrigen Lösung nach der zuletzt angegebenen chemischen Reaktionsgleichung von links nach rechts gelesen das Gleichgewicht wieder herstellen, indem M_n in Metall und höherwertige Ionen sich umsetzt. Dann liegt der eigentümliche Fall vor, daß bei der Elektrolyse nahe an der Anode sich Metall abscheidet, und zwar sekundär. Dieser Vorgang kann so nahe an der Anode schon einsetzen, daß das ausfallende Metall im Anodenschlamm erscheint, ein Grund mehr, daß dieser dann erhebliche Anteile des an der Anode sich lösenden Metalles enthält.

Typisch für diese interessanten Erscheinungen ist das Kupfer: Bei Luftabschluß löst eine (zur Verhütung der Hydrolyse und der Abscheidung von Kupferoxydul aus entstehendem Kuprosalz) schwach angesäuerte starke Kupfersulfatlösung nicht unerhebliche Mengen Kupfer auf unter Bildung von Kuprosulfat[1]), also ganz wie Eisen von Eisenoxydsulfatlösung aufgenommen wird. Ein wichtiger Unterschied besteht aber darin, daß in letzterem Falle, solange Eisen zugegen ist, praktisch alles Eisenoxydsulfat zum Oxydulsulfat reduziert wird, im ersteren das Kupfersulfat aber nur zu einem geringen Teile Oxydulsulfat liefert, und der Vorgang für gegebene Versuchsbedingungen durch einen Gleichgewichtszustand

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$$

begrenzt ist, in welchem die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ sehr viel kleiner ist als die der $Cu^{\cdot\cdot}$. Dieses Verhältnis wird, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Temperaturerhöhung stark zugunsten von $Cu^{\cdot}$ verschoben. Wird dann eine bei hoher Temperatur bis zum Gleichgewicht mit Kuprosulfat gesättigte Lösung abgekühlt, so scheidet sich freies Kupfer in schönen Kristallen ab[2]). Kupfer geht daher bei anodischer Polarisierung in Sulfatlösung wesentlich als zweiwertiges Ion in

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. IV, 562 [1835].

[2]) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorgan. Chem. 14, 106 (1897); Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. phys. Chem. 32, 321 (1900).

Lösung; daß aber dabei auch Kuproionen entstehen, lehrt der Umstand, daß an der Anode stets Kupferpulver auftritt[1]) und zwar in besonders reichlicher Menge und schön kristallisiert bei höherer Temperatur[2]).

Die Konzentration des Kuprosalzes in einer mit Kuprosulfat im Gleichgewicht stehenden molekularen Kupfervitriollösung ist durch Titration mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur als $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Kupfer entsprechend gefunden[3]). Für das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ gilt, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(c_{Cu^{\cdot}})^2} = \text{konst.}$$

ist[4]). Der Wert dieser Konstanten würde also bei gewöhnlicher Temperatur $= 1{,}5 \cdot 10^6$ sein, und man sieht auch hieraus, daß die Menge des möglichen Kuprosulfats (und der Umfang der von seinem Auftreten abhängenden oben erwähnten Begleitumstände) stets mit der Konzentration des Kuprisulfats zu- und abnehmen muß, wie es auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Das Potential einer mit Kuprosulfat gesättigten molekularen Kupfervitriollösung fand LUTHER gegen Kupfer wie gegen Platin $= -0{,}316$ Volt. An ersterer Elektrode kann jeder der Vorgänge I bis III das Potential bestimmen, an Platin aber nur der Vorgang $M_n \rightarrow M_k$; die Gleichheit der Potentiale in beiden Fällen zeigt, daß in der Tat im Gleichgewicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Aus weiteren Messungen an Kuprosalzen hat LUTHER unter Berücksichtigung der jeweils vorhandenen Kuproionenkonzentration für die Ionenkonzentrationen 1 folgende Potentialwerte ermittelt

$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot}} = -0{,}51 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = -0{,}33 \text{ „}$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot}\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = -0{,}15 \text{ „}$$

Die relative Lage dieser Potentiale ist also diejenige, welche für den Eintritt der beschriebenen Erscheinungen vorausgesetzt war.

Ganz ähnliches Verhalten wie das Kupfer zeigt auch das ihm im periodischen System der Elemente nahestehende Gold. In salzsaurer Lösung ist nur eine begrenzte Menge von Aurochlorid im Gleichgewicht mit Aurichlorid bzw. Goldchlorwasserstoffsäure möglich. Wird diese auf irgend eine Weise überschritten, so stellt sich das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ unter Abscheidung von Gold wieder her. Beim Auflösen einer Goldanode[5]) gegenüber Goldchlorwasserstofflösung tritt solcher Fall ein: Der Überschuß von $Au^{\cdot}$, welcher in die Lösung gegangen, scheidet sich mehr oder weniger nahe der Anode in Goldkriställchen wieder ab.

Es wurde oben vorausgesetzt, daß der Elektrolyt, dem gegenüber wir für ein Metall ein Verhalten nach Fall A bzw. Fall B feststellten, die Bildung der einfachen Salze beider Oxydationsstufen zulassen soll, d. h. daß, wenn eine bestimmte Metallmenge einmal als M_n, ein andermal als M_k in einem bestimmten Lösungsvolumen sich löst, auch die dadurch hier erzeugte Ionenkonzentration von M_n bzw. M_k gleiche Größenordnung besitzt.

Sobald aber von zwei verschiedenwertigen Ionenarten desselben Metalles die eine mit Bestandteilen des Elektrolyten ein komplexes Salz bilden kann und die andere nicht, oder wenn beide Ionenarten Komplexsalze bilden, das der einen aber viel komplexer ist als das der anderen, wird dadurch die Konzentration der erst-

[1]) E. WOHLWILL, Berg- u. Hüttenw. Zeitschr. 1888, 257; Zeitschr. Elektrochem. 9, 311 (1903).
[2]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektrochem. 5, 511 (1899). Vgl. F. FISCHER, Zeitschr. phys. Ch. 48, 177 (1904).
[3]) R. LUTHER, Zeitschr. phys. Chem. 38, 395 (1901).
[4]) E. ABEL, Zeitschr. anorg. Chem. 26, 391 (1901).
[5]) E. WOHLWILL, Zeitschr. Elektrochem. 4, 402, 421 (1898); 9, 315 (1903).

gedachten Ionenart auf sehr niedrigem Werte gehalten, die Elektrode in bezug auf solche Ionen also depolarisiert: es kann jetzt diese Ionenart aus dem Metall in viel größerer Menge entstehen, als es ohne solche Komplexbildung möglich wäre. Dadurch werden vielfach die Erscheinungen kompliziert[1]), und daher ist das Verhalten löslicher Metallanoden nicht allein von der Natur der Metalle, sondern auch von der Natur des Elektrolyten abhängig.

Tritt für ein Metall gegenüber seinen einfachen Salzen der Fall A ein, so kann Komplexbildung ihn in den Fall B umwandeln, wenn in dem vorliegenden Elektrolyten M_k in sehr viel höherem Grade zur Komplexbildung neigt als M_n.

Im Falle A wird nämlich, wie gezeigt, neben einer gewissen Konzentration von M_n an der Anode stets auch eine freilich außerordentlich viel kleinere Konzentration von M_k entstehen. Wenn nun aber, um diese kleine Konzentration der höherwertigen Ionen zu erzeugen, eine sehr erhebliche Konzentration von deren Komplexsalz in der Lösung entstehen muß, wird bei anodischer Polarisierung das Metall wesentlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung gehen, da die von ihm ausgesandten Ionen M_k alsbald fast völlig unter Komplexbildung wieder verschwinden. Daneben muß auch M_n entstehen und zwar in einer gegenüber M_k sehr großen Konzentration. Bleibt aber M_k infolge der Komplexbildung überhaupt sehr gering, so kann auch M_n nur in untergeordneter Menge entstehen: die Anode geht dann so gut wie ausschließlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung. Bezogen auf gleiche Gesamtkonzentration des gelösten Metalles werden jetzt wegen der Kleinheit von p_{M_k} die Potentiale $\varepsilon_{M_n \to M_k}$ und $\varepsilon_{M \to M_k}$ positiver sein als $\varepsilon_{M \to M_n}$, wird also eine dem Falle B entsprechende Potentiallage eintreten.

Hierdurch dürfte es sich erklären, daß eine Zinnanode, im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen eine Zinnchlorürlösung, in Natronlauge als vierwertiges Metall in Lösung geht[2]). In Alkali sind sowohl Zinnoxydul wie Zinnoxyd löslich unter Komplexbildung. Es treten wohl im wesentlichen die Gleichgewichte:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows Sn\,O_2H' + H_2O$$
$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows Sn\,O_3'' + 3\,H_2O$$

ein. Da aber erfahrungsgemäß Zinnoxydul einen erheblichen Alkaliüberschuß erfordert, um in Lösung zu gehen, Zinnoxyd aber eines solchen kaum bedarf um als Stannat in Lösung zu bestehen, so folgt, daß in alkalischer Lösung $Sn^{\cdot\cdot}$ viel mehr in freiem Zustande zu verharren strebt als $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; in alkalischer Lösung ist daher für gleiche Zinnkonzentration $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \to Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ wegen des hohen Wertes von $\frac{p_{Sn^{\cdot\cdot}}}{p_{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}$ stark positiv: man kennt alkalische Zinnoxydullösung als starkes Reduktionsmittel und weiß, daß sie leicht von selbst unter Abscheidung von Zinn in zinnsaures Alkali übergeht; es kann daher hier leicht Potential III positiver als I werden, d. h. bei anodischer Polarisierung von Zinn etwa auftretende $Sn^{\cdot\cdot}$ würden alsbald zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert werden, Zinn also praktisch als vierwertig in Lösung gehen. Im Gegensatz zum Zinn steht, wie oben schon erwähnt, das Blei, welches gegen alkalische Lösung im allgemeinen sich als zweiwertig bei anodischer Auflösung betätigt. Auch hier werden die Gleichgewichte

$$Pb^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows HPb\,O_2' + H_2O$$
$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows Pb\,O_3'' + H_2O$$

für die Erscheinungen bestimmend sein. Aber man weiß, daß hier sowohl Bleioxyd wie Bleisuperoxyd reichlichen Alkaliüberschusses bedürfen, um in Lösung

[1]) Sehr gut veranschaulicht werden diese Änderungen durch ein von E. Müller [Zeitschr. Elektroch. 9, 586 (1903)] beschriebenes einfaches Modell.

[2]) H. Wohlwill, Zeitschr. Elektrochem. 9, 635 (1903).

zu bleiben, daß ihre Neigung zur Komplexbildung also keine so großen Unterschiede zeigt, wie die der beiden Stufen des Zinns. Demgemäß besitzt die alkalische Lösung von Bleioxyd kein ausgesprochenes Reduktionsvermögen, während Salze der Säure H_2PbO_3 vermutlich von beträchtlicher Oxydationswirkung sind, das Potential $\varepsilon_{Pb^{++} \rightarrow Pb^{++++}}$ wohl ziemlich negativ sein dürfte. Daher müßte eine erhebliche negative Polarisierung an einer Bleianode erforderlich sein, um PbO_3'' zu bilden.

Da wo bei einfachen Salzen der Fall B hervortritt, also wesentlich beim Kupfer, liegt die Erscheinung vor, daß das niedrigerwertige Ion stärker zur Komplexbildung neigt, als das höherwertige. Man braucht jetzt nur die den Einfluß der Komplexbildung auf den Fall A betreffenden Überlegungen auf diesen Fall zu übertragen, um einzusehen, daß hier gegenüber Lösungen, in welchen eine starke Neigung der niederen Oxydationsstufe zur Komplexbildung hervortreten kann, das Metall wesentlich mit der niederen Wertigkeit in Lösung gehen wird. Dadurch kommt z. B. die überraschende Tatsache zustande, daß eine Kupferanode in Alkalinitrat- oder -sulfatlösung zweiwertig, in Alkalichloridlösung aber einwertig sich löst, was man hier alsbald daran erkennt, daß das kathodisch entstandene Alkali im ersten Falle blaues Kupferoxydhydrat, im letzteren aber gelbes Kupferoxydulhydrat niederschlägt.[1]) Nur im letzteren Falle verhindert die starke Neigung des Cu^+, mit Halogenen Komplexe zu bilden, daß das Potential $\varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^+}$ positiver wird als $\varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^{++}}$, also die Potentiallage von Fall B und die entsprechenden Erscheinungen eintreten. Aus dem gleichen Grunde geht eine aus reinstem Kupferblech hergestellte Anode gegenüber Cyankalilösung restlos, ohne Entstehung von Kupferpulver, in Lösung.

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand.

Die bisherigen Erörterungen über das Verhalten metallischer Anoden gingen von der Voraussetzung aus, daß an den Anoden derjenige Vorgang sich abspielen müsse, welcher von allen etwa hier in Frage kommenden Vorgängen der geringsten anodischen Polarisierung bedarf. Damit sich diese Voraussetzung erfüllen kann, muß aber hinzukommen, daß dieser Vorgang auch mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen kann. In den im vorangehenden besprochenen Fällen traf dies für die Anodenmetalle selbst zu.

Es kann nun aber auch vorkommen, daß dem die geringste anodische Polarisierung beanspruchenden Vorgang an einer Metallanode Reaktionshemmungen entgegenstehen. Dann kann es nur wenig oder gar nicht den Strom durchlassen, die Anode in die Lösung vermehrt und die Anode muß eine starke anodische Polarisierung erfahren, bis ihr Potential einem solchen Wert entgegenwächst, bei welchem ein anderer Vorgang gehen. Dieser Vorgang kann entweder darin bestehen, daß die Anode unter Ionen als die am leichtesten in die Lösung eintreten, in der sie steht, deren Auflösung [illegible] Anode [illegible] stark [illegible] Anode [illegible] Anoden [illegible] Anode [illegible] Vorgang [illegible] Anode [illegible].

[illegible] Zeit [illegible]

Mit dem Auftreten von Reaktionswiderständen hat zuerst M. Le Blanc [1]) diese Erscheinungen in Zusammenhang gebracht und dadurch ihre Zusammenfassung unter einheitlichen Gesichtspunkten sehr gefördert. Nach der Art seiner Entstehung und seiner Äußerungen erscheint der passive Zustand in mannigfacher Gestalt.

Der Fall, daß durch Passivwerden einer Anode sie zur Bildung stark oxydierender Ionen Anlaß gibt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, liegt vor beim Chrom, dessen merkwürdiges Verhalten an der Anode durch W. Hittorf [2]) klar gelegt wurde. Dieses Metall kann unter bestimmten Bedingungen ein Eigenpotential betätigen, welches ihm in der Spannungsreihe einen Platz nahe dem Eisen anweisen würde [3]). Bei diesem Potential entsendet es Chromoionen $Cr^{\cdot\cdot}$ in Lösung. Wird aber ein Stück Chrommetall bei gewöhnlicher Temperatur in einer Alkalisalzlösung oder in Alkalilauge anodisch polarisiert, so entsendet es keine Chromoionen in die Lösung, sein Potential muß bis auf etwa — 0,62 Volt gebracht werden, bis Stromdurchgang erfolgt, und dieser führt jetzt Chrom ausschließlich in sechswertiger Form in Lösung. Diese Ionen suchen sich in der Lösung des großen Überschusses positiver Ladungen sehr energisch zu entledigen, indem sie mit den OH' der wässerigen Lösung nach $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightleftarrows CrO_4'' + 4\,H_2O$ in Wechselwirkung treten. Die in diesem hydrolytischen Gleichgewicht verbleibende Konzentration der $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist verschwindend klein; es geht also bei gewöhnlicher Temperatur ein anodisch polarisiertes Chromstück glatt in Chromsäure über.

Bewirkt man aber die anodische Polarisierung in einer Alkali- oder Erdalkalichloridlösung in der Siedehitze, so wird dadurch die Geschwindigkeit der Bildung von $Cr^{\cdot\cdot}$ stark gesteigert, und es geht Chrom als Chromosalz in Lösung, ist also nicht mehr passiv. In diesem Zustande bezeichnet man es als **aktiv**. Eine Mittelstellung nimmt das Chrom ein, wenn es in einer absolut alkoholischen Zinkchloridlösung als Anode dient; es geht dann dreiwertig unter Bildung von Chromichlorid in Lösung.

Ein durch anodische Polarisierung passiv gemachtes Chromstück zeigt sich, aus dem Elektrolyten entfernt, als edles, durch kalte Säuren unangreifbares Metall, welches beim langen Liegen an der Luft seinen Glanz behält und in Chromsäure tauchend gegen Platin keine Spannungsdifferenz gibt. Den gleichen Zustand erlangt Chrom auch durch Berührung mit stark oxydierenden Säuren, wie Salpetersäure oder Chlorsäure.

Eine eigentlich unlösliche Anode bildet das passive Chrom nicht, da es bei — 0,62 Volt mit großer Geschwindigkeit Chromat bildet, es also zur Sauerstoffentwicklung an ihm nicht kommt. Nur wenn ein bei einem weniger negativen Potential entladbares Anion im Elektrolyten vorliegt, wird dieses an Chrom wie an einer unlöslichen Anode entladen. Dies tritt allein für Jodionen ein.

Aktives Chrom, welches als Anode Chromoionen gegeben hat, gibt nach Entfernung aus dem Elektrolyten ein erheblich positives, freilich recht veränderliches Eigenpotential und löst sich leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure unter Bildung von Chromosalzen. Passives Chrom kann aktiv gemacht werden durch kurze kathodische Polarisierung unter Wasserstoffentwicklung, aktives Chrom wieder passiv durch anodische Polarisierung bei gewöhnlicher Temperatur.

Der passive bzw. aktive Zustand bedingen keinerlei Gewichtszunahme oder sonstige erkennbare physikalische Änderung des Chroms. Sich selbst überlassen verliert ein aktives Chromstück allmählich seine leichte Löslichkeit und sein positives Potential. Ein passives Chromstück dagegen nimmt allmählich von selbst ein gegenüber Platin positiveres Potential an, wobei beachtenswert ist,

[1]) Lehrb. d. Elektroch. 3. Aufl., 237.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 482 (1898); 6, 6 (1899); 7, 168 (1900).
[3]) Vgl. oben S. 195, Fußnote.

daß der passive Zustand nur der Oberfläche zukommt, da eine frische Bruchfläche eines passivierten Chromstücks sich als aktiv erweist[1]).

Ähnliche Erscheinungen wie das Chrom zeigt das Mangan, welches bei anodischer Polarisierung in saurer Natriumphosphatlösung (unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung) als Mangani-Ion[2]), in verdünnter Alkalilauge aber unter Bildung von Permanganat[3]) in Lösung geht; doch ist gerade dieses Metall noch nicht näher untersucht.

Auch das Blei, welches, wie oben gezeigt, in vielen Fällen zweiwertige Ionen bei anodischer Polarisierung bildet, kann diese Fähigkeit gegenüber kalter starker Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chromsäure verlieren und geht dann glatt als vierwertiges Blei in Lösung[4]). Von den hierbei entstehenden Salzen ist das Plumbisulfat näher untersucht. Es ist ein starkes Oxydationsmittel, zu seiner Herstellung bedarf es daher viel stärkerer anodischer Polarisierung als zur Erzeugung zweiwertiger Blei-Ionen, welche also unter den genannten Bedingungen durch Reaktionswiderstände beeinträchtigt ist.

Der Fall, daß durch anodische Polarisierung eine Elektrode die Fähigkeit, Ionen zu entsenden, so weit verliert, daß Anionen, zumal Sauerstoff, an ihr abgeschieden werden können, liegt vor beim Eisen. Hier sind die Erscheinungen der Passivität seit lange bekannt und schon von SCHÖNBEIN eingehend studiert, neuerdings namentlich von HITTORF[5]) weiter erforscht worden.

Eine in Schwefelsäure tauchende Eisenelektrode, welche unter Wasserstoffentwicklung von selbst Ferroionen in die Lösung entsendet, verliert bei anodischer Polarisierung mit steigender Stromstärke sehr bald diese Fähigkeit, und muß, um Stromdurchtritt zu gestatten, auf ein Potential polarisiert werden, bei welchem an ihr Sauerstoff entladen werden kann. In diesem Zustande geht fast gar kein Eisen in Lösung, die anodische Stromarbeit besteht so gut wie ausschließlich in Sauerstoffentwicklung. Sobald aber die anodische Polarisierung unterbrochen wird, gewinnt die Eisenelektrode auch ihre Fähigkeit wieder, Ferroionen in Lösung zu entsenden. Auch gegenüber den Lösungen der Alkalisalze von Sauerstoffsäuren, von Alkalihydraten oder Alkalicyaniden wird eine Eisenanode passiv; sind aber Halogenionen in der Lösung, oder enthält diese Ferrosulfat in nicht zu geringer Konzentration, so bleibt die Eisenanode löslich. Der Eintritt des passiven Zustandes ist hier also von der Natur des Elektrolyten erheblich beeinflußt. Besteht dieser aus starker Alkalilauge, so kann auch das Eisen im passiven Zustande sich als teilweise lösliche Anode verhalten und geht dann sechswertig unter Bildung von Ferrationen in der Lösung in diese über[6]); dann äußert sich also der passivierende Einfluß der anodischen Polarisierung beim Eisen wenigstens zum Teil ähnlich wie beim Chrom.

Der passive Zustand des Eisens tritt ferner ein durch Berührung mit gewissen Oxydationsmitteln, z. B. starker Salpetersäure. Auch wenn Eisen gegenüber Alkalilauge oder Alkalisalzlösungen in einem galvanischen Element zur Lösungselektrode gemacht wird, geht es in den passiven Zustand über, wenn dem Element Strom entnommen wird.

---

[1]) Über periodische Abwechslungen zwischen passivem und aktivem Zustande beim Chrom vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Ch. 35, 33 u. 204 (1900).

[2]) W. J. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 10, 519 (1904).

[3]) R. LORENZ, Zeitschr. anorg. Ch. 12, 393 (1896).

[4]) K. ELBS u. F. FISCHER, Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900); K. ELBS u. R. NÜBLING, ebenda 9, 776 (1903).

[5]) Zeitschr. phys. Ch. 34, 385 (1900). Von neueren, insbesondere die Passivität des Eisens behandelnden Arbeiten seien genannt: H. L. HEATHCOTE, Zeitschr. phys. Ch. 37, 368 (1901); A. FINCKELSTEIN, ebenda 39, 91 (1902); C. FREDENHAGEN, ebenda 43, 1 (1903); M. MUGDAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 442 (1903); W. J. MÜLLER, Zeitschr. phys. Ch. 48, 577; Zeitschr. Elektroch. 10, 518 (1904).

[6]) S. u. Kap. 12, 4.

Hört aber die Stromabgabe auf, so strebt das Eisen von selbst wieder allmählich dem aktiven Zustand zu. Die Neigung, diesen zu betätigen, ist also beim Eisen das Normale. Man kann ihn beim Eisen in Alkalilauge zum dauernden machen, wenn man es kathodisch unter Wasserstoffentwicklung polarisiert. Dann wird das Eisen sogar bei anodischer Polarisierung in Natronlauge nicht passiv, sondern vermag sich glatt in eines seiner Oxyde zu verwandeln; seine Fähigkeit, in diesem Zustande sich auch bei großer Stromdichte als Lösungselektrode zu betätigen, bedingt ja die Möglichkeit des Eisenakkumulators.

Dem Eisen sehr nahe stehen hinsichtlich ihres Verhaltens bei anodischer Polarisierung Nickel[1]) und Kobalt[2]), von denen freilich das letztere auch zur Bildung dreiwertiger Ionen neigt und in Alkalilauge unter Sauerstoffentwicklung sich mit kleinen Mengen von schwarzem Kobaltioxyd überzieht, während das Nickel dann ganz unlöslich ist und deshalb ja zur Herstellung von Knallgascoulometern Verwendung findet.

Bei beiden Metallen ist, ähnlich wie beim Eisen, der passive Zustand nur ein Zwangszustand, doch befindet sich auch ein an der Luft sich selbst überlassenes Stück jedes dieser drei Metalle nicht im aktiven Zustande, sondern auf einer sehr wechselnd zwischen beiden Grenzzuständen liegenden Zwischenstufe[3]). Die Potentiale dieser Metalle gegen ihre Lösungen erscheinen deshalb sehr wechselnd. Um ihre wahren, den elektrolytischen Lösungsdrucken dieser Metalle entsprechenden Werte zu erhalten, müssen ganz frische Bruchflächen untersucht werden, welche stets aktiv sind, aber mit großer Geschwindigkeit bei Berührung mit der Luft negativere Potentiale annehmen.

Auf dem Eintreten eines dem des passiven Eisens durchaus ähnlichen Zustandes dürfte die seit dem Bekanntwerden elektrochemischer Erscheinungen benutzte Eigenschaft des Platins beruhen, als unlösliche Anode sich zu verhalten. Hier ist der passive Zustand der mit Vorliebe vom Metall angenommene und festgehaltene; und es bedarf besonderer Maßnahmen, ihn aufzuheben, und die Fähigkeit des Platins, Ionen in Lösung zu senden, hervortreten zu lassen.

Schickt man nämlich durch zwei in verdünnte Schwefelsäure tauchende Platinelektroden Wechselstrom, während die eine von ihnen auch durch Gleichstrom anodisch polarisiert gehalten wird, so löst sie sich in der Schwefelsäure auf, wie M. MARGULES[4]) und R. RUER[5]) gefunden haben. Das gleiche findet statt, wenn Platinelektroden in oxydierende Lösungen, wie Chromsäure, Salpetersäure, selbst lufthaltige Schwefelsäure tauchen, und dabei Wechselstrom durch sie geleitet wird. Die hierbei eintretende, häufige kathodische Polarisierung hebt den durch anodische Polarisierung oder durch Oxydationsmittel bedingten passiven Zustand immer wieder auf, so daß durch die folgende anodische Polarisierung oder durch die Berührung mit der lösenden Säure das Platin Ionen in Lösung entsenden kann, bevor die offenbar eine gewisse Zeit beanspruchende Einstellung des passiven Zustandes wieder erreicht ist. Soweit dieser dabei wieder eintritt, hebt ihn der nächste Stromstoß durch kathodische Polarisierung alsbald wieder auf.

Ganz ähnliche Wirkungen hat Wechselstrom auf Eisen, welches in Salpetersäure taucht. Solange der Wechselstrom andauert, löst sich das Eisen in der Salpetersäure, sowie er aber aufhört, erscheint das Eisen unlöslich, passiv. Das ist die Umkehrung des Verhaltens von Eisen in Schwefelsäure bei anodischer Polarisierung bzw. beim Aufhören derselben.

---

[1]) W. HITTORF a. a. O.; M. LE BLANC und M. G. LEVI, Drud. Ann. BOLTZMANN-Festschrift (1904), 183.

[2]) W. HITTORF a. a. O.

[3]) W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER, Sitzungsber. d. Bayr. Ak. d. Wissensch. 34, 201 (1904).

[4]) Wiedem. Ann. 65, 629; 66, 540 (1898).

[5]) Zeitschr. Elektroch. 9, 235; Zeitschr. phys. Ch. 44, 81 (1903).

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Möglichkeit, das Platin als unlösliche Anode zu benutzen, auf der Leichtigkeit beruht, mit welcher Platin den passiven Zustand annimmt und beibehält. Da aber bei anderen Metallen bekannt ist, daß der passive Zustand vom Elektrolyten abhängt, so folgt, daß das Platin nicht schlechtweg als unlösliche Anode zu betrachten ist. Die Frage, welche Körper dem passiven Zustande entgegenwirken, ist durchaus noch nicht so eingehend untersucht, daß nicht die Bemerkung gerechtfertigt wäre, man müsse vor jeder neuen, zumal technischen Anwendung von Platinanoden sich ausdrücklich von deren Unlöslichkeit im gegebenen Falle auch überzeugen.

Eine teilweise Löslichkeit ist für Platinanoden bisher nur gegenüber solchen Elektrolyten festgestellt, welche auch von selbst Platin lösen, also z. B. gegenüber Cyankalilösungen oder freies Chlor oder Brom enthaltenden Elektrolyten, wie sie bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entstehen. Aber auch in diesen Fällen ist schon die Langsamkeit der freiwilligen Lösung des Platins eine so große, daß es auch bei anodischer Polarisierung nur eine geringe Löslichkeit zeigt. Eingehender ist das Verhalten des Platins bei der Elektrolyse von Salzsäure untersucht[1]); die folgende Übersicht zeigt die Erscheinungen etwas genauer.

Elektrolyt	Temperatur	Stromdichte in Amp/qcm	% der Stromarbeit, welche zur Auflösung von Platin dienten
30 % *HCl*	16,5—18,3°	2	0
36 „ „	10—12°	1	0,3
32,49 % *HCl*	25°	1/35	10,79
25,79 „ „	25°	1/35	7,48
20,01 „ „	23,4°	1/35	1,02
16,25 „ „	24,5°	1/35	0,06
11,18 „ „	24,2°	1/35	0,081
32 „ „	48—52°	1	4,16
32 „ „	60—70°	1	5,2

Der zur Auflösung von Platin benutzte Teil der Stromarbeit ist also um so kleiner, je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur und die Salzsäurekonzentration ist. Der Rest des Stromes dient in diesen Fällen wesentlich zur Entwicklung von Chlor, dem höchstens ganz kleine Sauerstoffmengen beigemischt sind. Auch gegenüber Brom- oder Jodwasserstoffsäure sind Platinanoden nicht ganz unlöslich und ebensowenig sind sie es gegenüber Cyankalilösungen[2]).

---

[1]) F. Haber und S. Grinberg, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 446 (1898); F. Bran, Zeitschr. Elektroch. 8, 197 (1902).

[2]) Sehr merkwürdig ist es, daß Platin sich auch bei kathodischer Polarisierung in Cyankaliumlösungen löst und zwar nicht unerheblich reichlicher als bei gleicher Stromdichte unter anodischer Polarisierung; es ist anscheinend die primär auf der Kathode entstehende Kaliumplatinlegierung (vgl. o. S. 199), welche in Cyankalium verhältnismäßig leicht (leichter als reines Platin) sich auflöst. Besonders stark ist der Angriff, den Platinelektroden, zumal bei höherer Stromdichte, unter dem Einfluß von Wechselstrom in Lösungen von Cyankalium oder Cyanbaryum erfahren. Er ist so groß, daß er ein einfaches Darstellungsverfahren für Kaliumplatincyanür, K_2PtCy_4, $3H_2O$, und das für Lichtschirme zur Untersuchung von X-Strahlen oder radioaktiven Erscheinungen viel gebrauchte, stark fluoreszierende Baryumplatincyanür, $BaPtCy_4$, $4H_2O$, gestattet. F. Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 11 (1903); R. Ruer, Zeitschr. phys. Ch. 44, 102 (1903); A. Brochet und J. Petit, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 909 u. 922 (1904) u. Ann. de Chim. et de Phys. [8], 3 (1904).

Die geringe Geschwindigkeit, mit welcher Platin seine Ionen in Lösung sendet, ist bei hoher Stromdichte offenbar verschwindend gegenüber der großen Geschwindigkeit der gesamten Anodenvorgänge. Man sieht ferner, daß sie durch sich entladende Ionen der Halogene und durch Cyanionen, sowie durch im Elektrolyten reichlich vorhandene Wasserstoffionen erheblich vergrößert wird. Daß Temperatursteigerung im gleichen Sinne wirken muß, ist bei ihrer stets reaktionsbeschleunigenden Wirkung selbstverständlich.

Ganz die gleichen Einflüsse sind nach LE BLANC und LEVI für den Grad der Auflösung von Nickelanoden in Sulfatlösungen wirksam.

Unter den Platinmetallen ist das Platin dasjenige, welches dem Ideal einer unlöslichen Anode am nächsten steht. Anoden aus Iridium oder Palladium zeigen, zumal gegenüber verdünnter Schwefelsäure, spurenweise auch in Natronlauge, eine kleine Löslichkeit. Iridiumanoden erfahren z. B. in verdünnter Schwefelsäure schon nach einer Anzahl von Amperestunden deutliche Gewichtsabnahmen, wobei der Elektrolyt durch gelöstes Iridium sich violettrot färbt.

Von anderen Metallen zeigt Gold ebenfalls die Erscheinung des Passivwerdens. Auch an Goldanoden kann freies Chlor entwickelt werden, und die Bedingungen, unter denen die Auflösung des Goldes befördert wird, sind ganz dieselben wie beim Platin. Doch gelingt es hier, das Gold zur vollkommen löslichen Anode zu machen, was beim Platin niemals möglich ist[1]).

Auch bei Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram und Ruthenium sind aktive und passive Zustände beobachtet, von denen die ersteren ganz wie bei Eisen Kobalt und Nickel stets nur an ganz frischen Bruchflächen der Metalle, die letzteren unter dem Einfluß der Luft, besonders aber von Oxydationsmitteln oder von anodischer Polarisierung auftreten[2]).

Man sieht, wie gut alle diese mannigfaltigen Erscheinungen durch LE BLANCS Vorstellung zusammengefaßt werden, daß im passiven Zustande der Metalle dem das positivste Potential an ihnen ergebenden Vorgange Reaktionswiderstände entgegenstehen, während im aktiven Zustande diese verschwinden. Worin diese Reaktionswiderstände bestehen, kann zur Zeit noch nicht angegeben werden; es kann daher natürlich die Zurückführung der Erscheinungen der Passivität auf solche nicht den Anspruch einer „Erklärung" machen.

Da sowohl anodische Polarisierung wie Berührung mit Luft oder mit Oxydationsmitteln den Metallen eine Sauerstoffbeladung erteilt, hat man das Auftreten des passiven Zustandes auf die Einwirkung von Sauerstoff zurückgeführt und den Grund des Passivwerdens von Metalloberflächen bald in einer das Metall umkleidenden Sauerstoffhülle oder in einer oberflächlichen Sauerstofflösung bald in einer feinen Oxydhaut erblicken zu müssen geglaubt. Von beiden Anschauungen hat sich wohl für die letztere bisher kein befriedigendes Beweismaterial erbringen lassen. Die Annahme festhaftender Gashäute an Metallelektroden, zumal von Sauerstoffhüllen, wurde schon oben als zweckmäßig bezeichnet für die Deutung z. B. der sehr starken Überspannungserscheinungen bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung. In der Tat sind diese am hervortretendsten am Platin, welches am meisten zur Annahme des passiven Zustandes hinneigt. Auch für das Eintreten der unten (Kap. 14, A, 1) zu erörternden Überspannung bei der Chlor- oder Bromentladung am Platin sind stets diejenigen Bedingungen die günstigsten, welche für die Löslichkeit von Platinanoden die ungünstigsten sind. An diesen Zusammenhängen wird man jedenfalls nicht vorübergehen dürfen. Eine klarere Erkenntnis der Natur des passiven Zustandes zu bringen, bleibt der weiteren Erforschung dieser interessanten Erscheinungen noch vorbehalten.

[1]) E. WOHLWILL. Näheres s. unten bei Goldraffination.
[2]) W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER a. a. O.

d) Auftreten nicht leitender Überzüge auf der Anode.

Zum Schluß der Betrachtungen über das anodische Verhalten der Metalle dürfen die eigentümlichen zuerst von BUFF[1]) beobachteten Erscheinungen nicht unerwähnt bleiben, welche an einer Elektrode aus Aluminium bei anodischer Polarisierung eintreten[2]). Wendet man eine Aluminiumanode von möglichster Reinheit z. B. in Schwefelsäure oder in neutraler Sulfatlösung an, so beobachtet man eine sehr schnelle, starke Abnahme der im ersten Augenblick eingetretenen Stromstärke, und es bedarf nun einer für Elektrolysen ungewöhnlich hohen Klemmenspannung, um auch einen nur geringen Strom durch den Elektrolyten hindurchzutreiben. Der Grund dafür liegt darin, daß eine in Sulfatlösung getauchte Aluminiumanode bei Strombeginn gelöstes Aluminiumsulfat gibt, welches aber in Berührung mit Aluminium sehr rasch etwas basisches Aluminiumsulfat bildet. Dieses lagert sich sehr fest als dünner, aber sehr dichter Überzug auf die Anode und bietet dem Strom großen Übergangswiderstand, zu dessen Überwindung zwischen der Anode und dem angrenzenden, von ihr nur durch das sehr wenig durchlässige, dünne Diaphragma von basischen Aluminiumsalzen getrennten Elektrolyten eine sehr erhebliche Spannungsdifferenz notwendig ist. Bei der Elektrolyse entsteht an der Anode Sauerstoff und freie Schwefelsäure, welche, zusammen mit etwa schon vorhandener freier Säure, das basische Sulfat auf der Seite des Elektrolyten löst; indem die dabei entstehende Aluminiumsulfatlösung den Rest des Belages durchdringt und an das Metall der Anode gelangt, ergänzt sich das Diaphragma von der Anode her immer wieder und nimmt dabei an Dicke zu. Dadurch wird zur Aufrechterhaltung einer gewissen Stromstärke eine immer höhere Polarisierung der Anode erforderlich, und zugleich steigt die der Widerstandsüberwindung entsprechende Joulesche Wärme und bringt schließlich die Lösung unmittelbar an der Anode ins Sieden. Die Dampfentwicklung an dieser zerreißt das Diaphragma und bewirkt lebhafteren Stromdurchtritt. Ein weiteres Anwachsen der Spannung der Anode tritt jetzt nicht mehr ein, da das Diaphragma sich zwar immer aufs neue bildet, aber immer wieder zerrissen wird. Je durchlässiger dasselbe ist, je größere Stromstärke also bei bestimmter Anodenspannung die Anode durchfließen kann, um so geringer braucht der zum Eintritt der Dampfentwicklung erforderliche Spannungsanstieg der Anode zu sein. Dessen Höchstwert beträgt gegen stärker saure Sulfatlösung bis 27 Volt, gegen neutrale oder alkalische Lösung aber bis 100 Volt und kann, wenn man die Anode kühlt, sie z. B. zu einem wasserdurchflossenen Aluminiumrohr gestaltet, auf 200 Volt und höher gesteigert werden. Im Gegensatz zur Anode entsteht an einer Aluminiumkathode in Aluminiumsulfatlösung zwar auch ein Überzug basischer Aluminiumsalze, haftet hier aber nicht so fest und dicht auf der Elektrode, um einen wesentlichen Übergangswiderstand zu bieten. Ähnlich wie gegenüber Sulfatlösungen bildet sich auch in anderen Alkalisalzlösungen auf Aluminium bei anodischer Polarisierung ein hohen Widerstand bietender Überzug aus; es hat sich gezeigt, daß die einen bestimmten Spannungsabfall an der Anode entsprechende Dicke der Schicht um so kleiner ist, je höherwertig das Anion des Elektrolyten ist. So erlaubt insbesondere eine Citratlösung, eine außerordentlich hohe Spannung (bis 500 Volt) an einer Aluminiumanode zu erreichen. Dieser Einfluß der Wertigkeit der Anionen ist ganz parallel ihrer fällenden Wirkung auf kolloïdales Aluminiumhydroxyd. Es könnte sehr wohl auch die Elektroosmose bei der Ausbildung des anodischen Überzuges mitwirken und z. B. den großen

[1]) Lieb. Ann. 102, 269 (1857).

[2]) LECHER, Ber. d. Wiener Ak. d. Wissensch. 107, 739 (1898); K. NORDEN, Zeitschr. f. Elektroch. 6, 159 und 188 (1899); W. R. MOTT, Elektroch. Ind. 2, 129, 268, 352, 444 (1904); F. FISCHER, Zeitschr. phys. Ch. 48, 177, (1904); bei beiden letzteren Autoren auch eingehendes Literaturverzeichnis.

Unterschied der an der Kathode und an der Anode entstehenden basischen Niederschläge veranlassen.

Man hat diese Erscheinungen zu benutzen gesucht, um das sehr wichtige Problem der Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom zu lösen[1]). Sei M in Fig. 64 eine Wechselstromquelle von etwa 100 Volt und seien A_1, A_2, B_1, B_2 Aluminiumzellen mit einer Aluminium- und einer Kohlenelektrode (erstere klein, letztere groß gezeichnet) in einem Elektrolyten, der eine Aluminiumanode auf 100 Volt zu polarisieren erlaubt, so kann aus dem Leiter C der positive Strom nur durch A_1 abfließen, wo dann das Aluminium Kathode ist, während hier der negative Strom nicht hindurch könnte, weil dadurch das Aluminium gegen die Kohlenkathode Anode würde. Umgekehrt kann durch A_2 nur der negative Strom und entsprechend verhalten sich B_2 und B_1. Dadurch werden der Leiter H nur positiv, G nur negativ geladen und bilden zwei Pole, von denen aus im Widerstand W Gleichstrom von H nach G fließen kann. Ob diese Verrichtung ausgedehnte technische Bedeutung erlangen wird, muß dahin gestellt bleiben; die Haltbarkeit der Aluminiumanoden soll bisher für Dauerbetrieb keine zufriedenstellende sein, wenngleich sie durch die Wahl des geeigneten Elektrolyten (borsaures Natron) gesteigert werden kann.

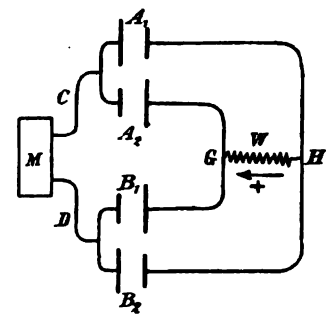


Fig. 64.

Anhang.

e) Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden.

Sollen an einer Anode Anionen entladen werden, so muß sie gegen den betreffenden Elektrolyten unlöslich sein. Daß Metalle oft unlösliche Anoden bilden, ohne schlechthin und unter allen Umständen unlöslich zu sein, wurde oben schon erörtert. Im Anschluß daran seien einige Gesichtspunkte für die technische Benutzung und Herstellung unlöslicher Anoden erwähnt.

Daß man angesichts der Aufgabe, eine unlösliche Anode zu benutzen, zunächst an das Platin denkt, ist ebenso selbstverständlich, wie daß dessen hoher Preis auch zugleich mancherlei seine Benutzung einschränkende bzw. ausschließende Bedenken erweckt. Platinanoden wird man technisch um so erfolgreicher benutzen, je größere Oberfläche auf ein gegebenes Gewicht Platin bei möglichst hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit zu erreichen ist. Die beiden letzteren Eigenschaften (die chemische Widerstandsfähigkeit zumal bei Elektrolyse von Chloridlösungen) werden erheblich erhöht durch Zumischung von 10 % Iridium zum Platin[2]), wodurch eine wesentliche Preissteigerung noch nicht bewirkt wird. Dieser Zusatz bedingte aber früher, daß dünne Bleche leicht rissig und brüchig wurden. Es ist das Verdienst der Firma W. C. Heräus in Hanau, den Grund dieses Mangels in einem Rutheniumgehalt des benutzten Iridiums gefunden und das Verfahren zur Reinigung des Iridiums vom Ruthenium technisch ausgebildet zu haben. Es ist jetzt möglich, ein gegebenes Gewicht Platin mit 10 % Iridium auf sehr große Oberflächen auszuwalzen. Man ist dabei bis zu einer Stärke des Bleches von nur 0,007 mm herabgegangen, von welchem 1 qdm, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm, nur

[1]) Pollack, Compt. rend. 124, 1443 (1897); L. Grätz, Zeitschr. Elektroch. 4, 67 (1897).

[2]) Eine weitere, aber den Preis der Anoden erheblich erhöhende Steigerung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Platinanoden erreicht man, wenn man den Iridiumzusatz bis auf 25 % vermehrt.

etwa 2 g wiegt. Hierbei kommt aber als neue Schwierigkeit in Betracht, daß Elektroden von solcher Dünne keine genügende Steifheit besitzen und keine gleichmäßige Stromverteilung über ihre ganze Fläche mehr erlauben, wenn der Strom ihnen, wie bei dickeren Elektroden üblich, an einer einzelnen Stelle des oberen Randes zugeführt wird. Die Firma HERÄUS überwindet beide Schwierigkeiten gut[1]), indem sie 2 cm breite Streifen der genannten Platinfolie an einige etwa je 2 cm voneinander entfernte, sehr dünne, horizontale Platiniridiumdrähte anschweißt, welche ihrerseits zu beiden Seiten einer die ganze Länge der Elektrode durchziehenden Stromzuführung befestigt sind. Diese auf andere Weise als durch einen stärkeren Platiniridiumdraht zu bewerkstelligen, ist bisher noch nicht in wirklich dauerhafter Form gelungen, so daß die Verbilligung, welche Platiniridiumanoden durch die Möglichkeit des weitgehenden Auswalzens erlangen können, zurzeit noch nicht voll zur Ausnutzung kommt. Platiniridiumanoden sind nun nicht nur gegen sauerstoffentwickelnde, sondern auch gegen chlorentwickelnde Elektrolyte sehr haltbar. Bei Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung ergaben sich auf 1 qdm dünnster Platiniridiumanoden (10 % *Ir*) folgende Gewichtsabnahmen[2]):

Stromdichte	Temperatur	Zahl der aufgewandten Amperestunden	Arbeitsbedingungen	Gewichtsabnahme
0,105 Amp/qcm	20—50°	800	ohne Diaphragma, also ohne Auftreten freien Chlors	0,1 mg
0,30 „	80°	1200		0,5 „
0,10 „	20°	240	mit Diaphragma, also unter Auftreten freien Chlors	0,0 „
0,167 „	80°	die ersten 200		3,5 „
		die zweiten 200		0,4 „

In Fällen, in denen weder während noch nach der Elektrolyse ein Angriff der Lösung auf die Anode stattfindet, ist es für die Abscheidung von Anionen nicht erforderlich, zu dem teuren Platin zu greifen. So genügt bei der Elektrolyse von Natronlauge Eisen oder Nickel als Anodenmaterial (vgl. S. 192). Für schwefelsaure Lösungen kann mit gutem Erfolge Blei benutzt werden. Dieses überzieht sich dabei sehr bald mit einer festhaftenden, gut leitenden Schicht von Bleisuperoxyd und kann als praktisch unangreifbar gelten, sofern der Elektrolyt frei von irgend größeren Mengen von Chloriden ist, bei seiner Herstellung also z. B. chlorreiche Fluß- oder Brunnenwässer nicht benutzt wurden. Derartige „Bleisuperoxydanoden" finden vielfach Verwendung, wo Metalle aus ihren Sulfatlösungen elektrolytisch gewonnen werden sollen.

Auch die Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyduloxyds, den Strom zu leiten, und gegen chemische Angriffe außerordentlich widerstandsfähig zu sein, hat man verwertet, um diese Verbindung als Material für unlösliche Anoden zu verwenden. Man schmilzt dazu entweder unter Zuhilfenahme von Flußmitteln natürlichen Magnetit[3]) zu Platten, oder besser bloßes Eisenoxyd (z. B. die beim Abrösten der Pyrite verbleibenden und zuvor noch entkupferten Kiesabbrände) im elektrischen Ofen; hier geht Eisenoxyd in Oxyduloxyd über, dieses schmilzt und kann zum Guß von Anodenplatten dienen[4]). Die für das Verfahren jedenfalls wesentlichen Einzelheiten dieses Gusses werden geheim gehalten; die erzielten

[1]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 147 (1902).
[2]) P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 8, 149 (1902).
[3]) H. BLACKMANN, D. R. P. 92612 (1895).
[4]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 157112 (1902).

Anoden sollen aber so billig sein, und das Eisenoxyduloxyd ist gegen chemische Angriffe so beständig, daß man von diesen Anoden namentlich bei der Alkalichloridelektrolyse technische Erfolge erhoffen darf.

Eine hervorragende Rolle unter den zur Herstellung unlöslicher Anoden benutzten Materialien spielt die Kohle. Als Graphit, wie im amorphen Zustande in Gestalt der Retortenkohle (fälschlich Retortengraphit genannt) besitzt sie eine genügende metallische Leitfähigkeit (S. 5), daß sie bei geeigneten Abmessungen in dieser Hinsicht den Metallen als Anodenmaterial gleichwertig wird.

Die Retortenkohle entsteht bei der Vergasung der Kohle an den heißesten Stellen der oberen Wand der Retorten durch Verkohlung der hier überhitzten Teerdämpfe, und schlägt sich meist als sehr dichte, feinkörnige und aschenarme Schalen in der durch die Retorten gegebenen Form nieder. Diese Entstehungsweise bedingt, daß nur selten solche Stücke zu erhalten sind, welche bei genügender Gleichmäßigkeit ohne weiteres zu den von der Technik oft in sehr erheblichen Dimensionen gewünschten Anoden verwertet werden können.

Diesem Übelstande wird dadurch abgeholfen, daß es möglich ist, amorphe Kohlen von ähnlicher elektrischer Leitfähigkeit und ähnlicher Struktur wie die Retortenkohle auf anderem Wege als in den Gasretorten, und dann in beliebiger Form, herzustellen. Diese Tatsache ist von R. BUNSEN[1]) aufgefunden worden, welcher zuerst Kohlenelektroden dadurch herstellte, daß er Koks und backende Steinkohle in zerkleinertem Zustande miteinander mischte, das Gemisch in einer dem verfolgten Zweck entsprechenden Form im Kohlenfeuer bis zum Zusammenbacken erhitzte, die sich ergebende noch stark poröse Masse mit Zuckerabfällen durchtränkte und sie in der Hitze eines Töpferofens fertig brannte. Er erhielt so eine sehr harte und feste, gut leitende Kohle, welche er selbst sowohl in seinen galvanischen Elementen (S. 137) wie für mannigfache Elektrolysen ausgiebig und erfolgreich benutzte.

Aus diesem von BUNSEN angegebenen Verfahren hat sich eine umfangreiche industrielle Darstellung künstlicher Kohlen entwickelt, deren Produkte nicht allein als Elektroden, sondern auch als Lichtkohlen in den Bogenlampen, als Dynamobürsten, im Mikrophon usw. weitgehende Anwendung finden[2]).

Als Ausgangsmaterialien dienen gemahlene Retortenkohle, Anthrazit, Petroleumkoks und Ruß. Letzterer wird durch ungenügende Verbrennung von Steinkohlen- oder Braunkohlenteer, schweren Erdölfraktionen oder Harzen in besonderen Öfen hergestellt; das dabei zunächst gewonnene äußerst lockere Pulver wird meist durch Pressen und Calcinieren verdichtet. Je nach der Beschaffenheit, welche die künstliche Kohle aufweisen soll, werden sehr verschiedenartige Gemenge aus den genannten kohligen Körpern mit Steinkohlenteer in Mischmaschinen zu einem steifen Teige angerührt. Aus diesem werden dann mittels hydraulischer Pressen unter etwa 200 bis 300 at bei der Vorpressung und 400 bis 500 at bei der Hauptpressung Kohlenkörper hergestellt von der Form, welche die Elektroden haben sollen: Platten, Prismen oder Stäbe. Diese werden alsdann in Öfen gebrannt, welche den in der Keramik benutzten sehr ähnlich sind und auch bei den dort gebräuchlichen, mit Gasfeuerung erreichbaren Temperaturen, also nicht über 1200 bis 1400°, betrieben werden. In diesen Öfen werden die Kohlenkörper, in Kohlenpulver eingepackt, 24 bis 48 Stunden lang erhitzt. Dadurch verlieren sie alle flüchtigen Bestandteile, und gewinnen ihre elektrische Leitfähigkeit und hierzu eine je nach der Art der Ausgangsmaterialien und der angewandten Glühtemperatur verschiedene Härte und Festigkeit. Diese zeigt sich auch an dem metallischen Klang, welchen gute Kunstkohlen beim Anschlagen geben, und kann so hoch gesteigert werden, daß kaum mehr eine mechanische Bearbeitung der erzeugten Elektroden möglich ist.

[1]) Pogg. Ann. 54, 419 (1841); 55, 265 (1842).

[2]) J. ZELLNER, Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung. Verlag von JULIUS SPRINGER, 1903.

Solche Kohlenanoden[1]) sind nur insofern unlöslich, als bisher nichts dafür spricht, daß sie Kohlenstoffionen in Lösung entsenden könnten. Dagegen sind sie aber nicht unangreifbar.

Es folgt dies zunächst daraus, daß sie stets Asche enthalten, welche teilweise in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten löslich sein kann. Man ist daher bestrebt, den Aschengehalt der Kohlenelektroden möglichst niedrig zu halten. Ein solcher von 1 bis 4% dürfte bei künstlichen Kohlen, von 0,3 bis 3% bei guten Retortenkohlen als normal gelten.

Vor allem aber unterliegt die Kohlensubstanz selbst der Verbrennung durch an ihr durch Elektrolyse anodisch entwickelten Sauerstoff. Dabei entsteht der Hauptsache nach Kohlensäure, daneben organische Säuren (z. B. Mellithsäure) und vor allem jene ihrer Natur nach noch kaum erforschten, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche man unter der Bezeichnung von Humusstoffen zusammenfaßt, und welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie ein wenig von Wasser, leicht aber von Natronlauge mit tiefbrauner Farbe (vielleicht z. T. kolloïdal) gelöst werden, in dieser Lösung nach der Kathode hinüberwandern und hier als dichter schwarzer Niederschlag abgeschieden werden.

Für den Angriff der Kohlenanoden kommt in Betracht, daß sie ihrer Herstellung nach stets porös sind, die Elektrolyse also nicht nur an ihnen, sondern auch in ihnen stattfindet. Je größer die Porosität einer Kohle ist, eine um so größere Oberfläche von ihr unterliegt dem Angriff einer bestimmten Sauerstoffmenge. Will man sich über die Porosität einer Kohle unterrichten, so bestimmt man einerseits aus der Wasserverdrängung eines gewogenen Stückes von ihr das scheinbare spezifische Gewicht b, an einer anderen, pulverisierten Probe, etwa nach der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform, das wahre spezifische Gewicht a und findet dann nach der Formel $\frac{100\,(a-b)}{a}$ den prozentischen Anteil des Porenvolumens an dem von einer Kohle eingenommenen Gesamtvolumen. Gute Retortenkohlen zeigen ein geringeres Porenvolumen (11 bis 18%) als künstliche Kohlen (18 bis 28%).

In Hinblick auf den Angriff des elektrolytischen Sauerstoffs auf Elektroden aus amorpher Kohle sind diese als Anoden in sauren oder alkalischen Elektrolyten, welche an Platin lediglich Sauerstoff entwickeln würden, nicht zu brauchen. Die anodische Oxydierbarkeit der Kohlenanoden ist größer, wenn der Sauerstoff an ihnen in saurer Lösung unter hohem, als wenn er in alkalischer Lösung unter niederem Anodenpotential entweicht. In 20prozentiger Schwefelsäure werden von dem anodischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 90%, in 16prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur je nach der Natur der Kohle 40 bis 75%, bei 50 bis 60° aber auch schon fast 100% zur Verbrennung der Kohle verbraucht. Neben diesem chemischen Angriff geht ein mechanischer Zerfall der Kohlen einher, welcher dadurch bedingt ist, daß einzelne Teile derselben leichter oxydiert werden als andere, diese daher untergraben werden und abfallen. Der mechanische Abfall kann unter Umständen die Menge der oxydierten Kohle erheblich übertreffen; er ist im Verhältnis zu dieser um so geringer, je härter die Kohle ist. Die Gasentwicklung an den Elektroden ist an ihrem Zerfall nicht Schuld, da Kohlen als Kathoden, an denen Wasserstoff auftritt, ganz unversehrt bleiben und in solchen Fällen auch mehrfach nützliche Anwendung finden.

Wenn nun auch Kohlenanoden in Lösungen von Sauerstoffsäuren oder Alkalien nicht zu benutzen sind, so haben sie doch ein sehr ausgedehntes Verwendungsgebiet bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride gefunden.

---

[1]) Über ihr Verhalten gegen wässerige Elektrolyte s. L. Sprösser, Zeitschr. Elektroch. 7, 971. 987. 1012. 1027. 1071. 1083 (1901).

Die Halogene greifen die Kohlen — sofern diese nicht infolge ungenügenden Brennens noch teerige, chlorierbare oder bromierbare Stoffe enthalten — so gut wie nicht an. Da aber auch hierbei, wie in Kapitel 14 eingehend gezeigt wird, nebenher Sauerstoff anodisch entwickelt wird, sind auch in diesen Fällen Kohlenanoden nicht unangreifbar, und zwar um so weniger, je mehr Sauerstoff an ihnen neben den Halogenen entladen wird.

Eine wichtige Verbesserung und Ausdehnung ihres Anwendungsgebietes haben die Kohlenanoden dadurch erfahren, daß es gelungen ist, sie in Graphit überzuführen. Dieser besitzt auch gegenüber der bestleitenden amorphen Kohle noch ein sehr gesteigertes Leitvermögen, daneben sehr viel höhere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolytsauerstoff, und die neben Kohlensäure dabei auftretenden Graphitoxyde sind ganz unlösliche Körper; das Ausbleiben der Braunfärbung bei Benutzung der Graphitanoden in Natronlauge kann zur Kennzeichnung dieses Materiales und zu seiner Unterscheidung von amorpher Kohle verwertet werden.

Graphitelektroden stehen auch dadurch im Gegensatz zumal gerade zu den widerstandsfähigsten amorphen Elektrodenkohlen, daß sie sehr leicht jeder mechanischen Bearbeitung zugänglich sind, also durchaus nicht wie jene zumeist genau in der Form hergestellt werden müssen, in der sie nachher verwendet werden sollen.

Die Umwandlung der Kohle in Graphit geschieht durch die im elektrischen Ofen mögliche Temperatursteigerung. Die französische Firma Le Carbone arbeitet dabei wesentlich nach dem Verfahren von Girard und Street[1]), bei welchem die Graphitierung dadurch erreicht wird, daß der zuvor geformte Kohlenkörper langsam durch einen elektrischen Lichtbogen hindurch bewegt wird.

In großem Umfang wird Graphitierung mittels Widerstandserhitzung von Kohle durch Acheson[2]) in Niagara-Falls betrieben. In einem mit Karborundum (SiC) ausgestampften, 9 m langen, rechteckigen Ofen werden die zuvor fertig geformten Elektroden, in Kohlenklein eingebettet, als Widerstand zwischen die beiden an den Schmalseiten des Ofens befindlichen Stromzuführungen eingefügt, und die etwa 3 bis 3,5 Tonnen betragende Ofenbeschickung anfangs mit 3000 Ampere bei 250 Volt, später, wenn der Widerstand kleiner geworden, mit 9000 Ampere bei etwa 80 Volt, also unter Aufwand von 1000 Pferdestärken, 24 Stunden lang erhitzt. Dabei gehen die Elektroden vollkommen in Graphit über. Diese sonst nur sehr schwer und langsam sich vollziehende Umwandlung erfährt bei diesem Verfahren dadurch eine wesentliche Beschleunigung, daß die benutzte amorphe Kohlenmasse gewisse Mengen von Oxyden, wie Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure, in feinster Verteilung enthält. Es bilden sich dabei Karbide der betreffenden Metalle, welche alsdann in Graphit und Metalldampf zerfallen, während der letztere wieder von amorpher Kohle zu Karbid gebunden wird. Schließlich aber verdampft das Metall, wenn keine amorphe Kohle mehr zugegen ist; die graphitierte Elektrode zeichnet sich daher auch durch geringen, leicht unter 1 % zu haltenden Aschengehalt aus.

Der Unterschied in der Angreifbarkeit von Anoden aus amorpher Kohle und aus Acheson-Graphit bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen ergibt sich aus der auf folgender Seite gegebenen Übersicht[3]).

Man sieht, in Schwefelsäure, wie natürlich auch in Sulfatlösungen, lassen sich Graphitanoden ebensowenig wie Anoden aus amorpher Kohle verwenden. In Natronlauge und anderen alkalischen Lösungen sind sie dagegen mit Erfolg anwendbar, und auch bei der Chloridelektrolyse besitzen sie erhebliche Vorzüge, welche noch dadurch gesteigert werden, daß die den chemischen Angriff

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, 144.

[2]) Electrochemical Industry, 1, 52—54 (1903). Vgl. auch Cl. L. Collins: Über die mechanische Bearbeitbarkeit von Graphit, ebenda 1, 27.

[3]) F. Foerster, Zeitschr. Elektroch, 8, 146 (1902).

begleitende mechanische Abbröckelung beim Acheson-Graphit verhältnismäßig gering ist.

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode wurden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorphen Kohlen
2-*n*-*NaOH* von 20°	2%	50—78% (ausnahmsweise 14%)
20 prozentige *NaCl*-Lösung von 60° und ohne Diaphragma	7,4%	12—41%
20 prozentige Schwefelsäure von 18°	94—96%	85—97%

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse [1].

Auf die Möglichkeit, die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu deren quantitativer Bestimmung und Trennung nutzbar zu machen, hat zuerst WOLCOTT GIBBS [2] und wenig später C. LUCKOW [3] hingewiesen und zwar Letzterer besonders bei Gelegenheit eines von den Mansfelder Hütten zwecks Ausarbeitung einer einfachen und sicheren Kupferbestimmung erlassenen Preisausschreibens.

Es handelt sich dabei stets darum, daß man auf einer gewogenen Platinkathode das zu bestimmende Metall quantitativ und frei von anderen in der Lösung anwesenden Metallen in gut wägbarer Form abscheidet, während als Anode ebenfalls eine solche aus Platin dient. Dieses Gebiet der angewandten Elektrochemie ist außerordentlich oft und vielseitig bearbeitet worden. Lediglich unter dem Gesichtspunkt, für jeden möglichen Fall elektroanalytische Verfahren zu suchen, ist von vielen sorgfältigen Forschern hier eine große Fülle von Einzeltatsachen festgestellt worden, deren wissenschaftliche Sichtung und Klärung aber noch viel zu wünschen übrig läßt.

a) Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle [4].

Theoretisch handelt es sich hierbei um zwei Fragen:

1. Welches sind die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung der Metalle aus wässeriger Lösung eines ihrer Salze durch Elektrolyse?

2. Wie ist vorzugehen, um Metalle quantitativ voneinander zu trennen?

Daß es sich hierbei nur überhaupt um solche Metalle handeln kann, welche der Strom aus der verdünnten, wässerigen Lösung ihrer Salze regulinisch abscheidet, ist selbstverständlich.

Die Frage nach den Bedingungen der quantitativen Abscheidung eines Metalles ist nach dem, was wir oben (S. 194) über die Abscheidbarkeit der Metalle aus wässeriger Lösung gesagt haben, dahin zu beantworten, daß die zur elektrolytischen Wasserstoffentladung aus dem Elektrolyten erforderliche Arbeit niemals kleiner sein darf als diejenige zur Abscheidung des Metalles, solange dessen Konzentration noch oberhalb der Grenze seiner qualitativen Nachweisbarkeit liegt. Es muß also die für die Metallabscheidung aus wässeriger Lösung geltende Bedingung:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \leqq \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H'}} + \eta$$

erfüllt sein für alle Werte von p, dem osmotischen Druck der Metallionen in der

[1] Vgl. A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 4. Aufl. (1897). Berlin bei JULIUS SPRINGER; B. NEUMANN, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle bei W. KNAPP, 1897; EDGAR F. SMITH, Electrochemical Analysis, deutsch von M. EBELING, Berlin bei WEIDMANN; ferner zahlreiche Arbeiten von F. RÜDORFF, G. VORTMANN u. a.

[2] Zeitschr. analyt. Ch. 3, 334 (1864).

[3] Dingl. polyt. Journ. 177, 296 (1865); Zeitschr. analyt. Ch. 8, 23 (1869).

[4] Vgl. H. DANNEEL, Ber. d. internat. Kongresses f. angew. Chemie. Berlin 1903. IV S. 675.

Lösung, bei welchen das Metall in der Lösung mit den Mitteln der qualitativen Analyse noch nachgewiesen werden kann. Eine absolut vollständige Abscheidung eines Metalles aus wässeriger Lösung ist weder theoretisch möglich noch auch für die genauesten Analysen praktisch erforderlich. Die Grenzen der analytischen Nachweisbarkeit der Metalle sind sehr verschiedene. Sie versagen oft schon, wenn die Konzentration des Metallsalzes auf die Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} Grammatome im Liter herabgegangen ist.

Sehr oft kann man sich auch damit begnügen, daß die elektrolytische Ausfällung so weit getrieben ist, daß nur noch 0,1 bis 0,2 mg des Metalles in der Lösung verbleiben. Obige Formel lehrt, daß eine solche Grenze um so leichter zu erreichen sein wird, eine je höhere Konzentration sie für den in Lösung bleibenden Metallrest bedeutet, bzw. daß die Metallkonzentration, bei welcher die Abscheidung der letzten Anteile eines Metalles unter gegebenen Umständen aufhört, einer um so kleineren Gewichtsmenge des Metalles entspricht, je kleiner das angewandte Volumen des Elektrolyten ist. Man kann also gegebenenfalls durch Benutzung kleinerer Lösungsvolumina die Genauigkeit von Elektroanalysen erhöhen.

Für alle Metalle, welche für gleiche Ionenkonzentration erheblich negativere Potentiale geben als der Wasserstoff, deren P also weit unter P_H liegt, ist obige Ungleichung auch für größere H'-Konzentrationen erfüllt, sie sind aus saurer Lösung quantitativ abscheidbar. Diese Möglichkeit besteht z. B. für Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut. Von diesen ist zumal das Kupfer dadurch ausgezeichnet, daß es nicht nur praktisch vollständig, sondern auch in bequem wägbarer Form sehr leicht vom Strome niedergeschlagen wird. Es ist daher dasjenige Metall, bei dessen quantitativer Bestimmung die Elektrolyse am längsten und ausgiebigsten gebraucht wird.

Ist nach der Spannungsreihe ein Metall für den Fall, daß $p = p_{H'}$ ist, positiver als der Wasserstoff, so ist es nach obiger Formel auch aus saurer Lösung dennoch quantitativ abscheidbar, wenn in dieser auch $p_{H'}$ auf einem sehr kleinen Betrage gehalten wird, oder wenn η, die Überspannung des Wasserstoffs am abgeschiedenen Metalle, einen hohen Wert hat, oder wenn beide Bedingungen zugleich innegehalten werden. Auf Abscheidung aus wenigstens schwach saurer Lösung legt man oft deshalb besonderen Wert, weil aus völlig neutraler Lösung leicht auch kleine Mengen von Metalloxyden an der Kathode sich niederschlagen.

Wir wollen, um die Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung eines elektropositiveren Metalles etwas genauer zu verfolgen, von einer ganz schwach sauren Sulfatlösung dieses Metalles ausgehen, welche, wie es der üblichen Ausführung quantitativer Metallbestimmungen entspricht, mäßig verdünnt, höchstens 0,1-normal in bezug auf das Metallsalz ist; als Elektroden seien, wie schon erwähnt, solche aus Platin benutzt. Der Strom scheidet dann, wenn zu Beginn der Elektrolyse die kathodische Stromdichte groß genug ist, daß die geringe Konzentration der Wasserstoffionen dem Bedarfe des Stromes nicht genügt, auf der Kathode das Metall der Lösung ab, und dieses bestimmt nun den Wert, welchen η zunächst annimmt. Würde dadurch die Wasserstoffentwicklung so erschwert, daß an der Kathode zunächst ausschließlich Metallabscheidung stattfände, so kann das hier doch nicht andauern. Denn in dem Maße, wie das Metall an der Kathode abgeschieden wird, entsteht an der Anode freie Säure, vermehrt sich also im Elektrolyten und also auch an der Kathode $p_{H'}$, während für die Metallionen p abnimmt. Dann muß, da η für gleiche Beträge von p und $p_{H'}$ bei positiveren Metallen annähernd dem Unterschied zwischen $\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ und $\frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H'}}$ entspricht (S. 182), bald $\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H'}} + \eta$ werden: es wird Wasserstoffentwicklung neben der Metallabscheidung einsetzen. Darum ist aber jetzt die

letztere noch nicht abgebrochen. Es wurde schon oben (S. 173, Fig. 60) ganz allgemein ausgeführt, daß, wenn einem zunächst vom Strome entladenen Kation ein zweites Kation sich zugesellt, dieses damit durchaus nicht alsbald die ganze Stromarbeit auf sich lenkt. Denn es ist das bisher allein abgeschiedene Ion, hier das Metallion, an der Elektrode bis jetzt auch in kleinerer Konzentration vorhanden als im Elektrolyten. Würde jetzt seine Entladung aufhören, so würde es sehr bald an der Kathode in größerer Konzentration erscheinen als mit deren Potential verträglich wäre. Daher muß das Metall immer noch weiter abgeschieden werden, auch wenn Wasserstoffionen zugleich entladen werden. Je mehr aber dadurch die Metallionenkonzentration im Elektrolyten abnimmt, um so weniger diffundiert in einer bestimmten Zeit an die Kathode, um so kleiner wird bei konstanter Stromstärke die Stromausbeute an Metall. Sie würde aber, zumal p_H· immer noch von der Anode her vermehrt wird, sehr bald auf den Betrag Null herabgehen, wenn hier nicht ein weiteres Moment die Metallabscheidung begünstigte. Dadurch, daß die Stromausbeute an Metall abnimmt, wächst ja bei konstanter Stromstärke die Stromdichte, mit welcher die kathodische Wasserstoffentwicklung erfolgt, und das bewirkt, wie oben (S. 183) gezeigt, eine beträchtliche Steigerung von η. Wird schließlich die Metallionenkonzentration gegenüber derjenigen der Wasserstoffionen so klein, daß die Metallabscheidung nur noch einen geringen Teil der Stromstärke beansprucht, so wächst die Stromdichte der Wasserstoffentwicklung nur noch unbedeutend; aber auch jetzt kann η bei fortgesetzter Elektrolyse noch zunehmen, da sein Wert auch bei konstanter Stromdichte nicht unveränderlich ist, sondern bei ununterbrochener Elektrolyse im Laufe der Zeit allmählich einem Maximum zustrebt. Es kann daher ein elektropositives Metall auch bei nicht unerheblichem Betrage von p_H· dank dieser Veränderlichkeit von η quantitativ abgeschieden werden. Man übersieht auch, daß es einen von der Stromdichte abhängigen, und mit ihr zunehmenden Wert von p_H· für jedes Metall gibt, oberhalb dessen seine elektrolytische Abscheidung nicht mehr quantitativ, sondern unvollständig erfolgt. Die Kenntnis der Änderungen, welche η mit der Stromdichte und der Zeit an den verschiedenen Metallen erleidet, ist also sehr wichtig zur genauen Deutung der zur quantitativen Abscheidung elektroposiverer Metalle erforderlichen Bedingungen.

Für die am häufigsten elektroanalytisch abgeschiedenen positiveren Metalle seien diese etwas näher erläutert[1]). Das Kadmium besitzt ein verhältnismäßig wenig positives Potential und gibt andererseits für die Wasserstoffentwicklung an ihm eine sehr hohe Überspannung; es kann daher selbst aus einer durch freie Schwefelsäure doppeltnormalen Lösung quantitativ abgeschieden werden, während bei der doppelten Säurekonzentration aus 100 ccm der Lösung von 0,2 g *Cd* bei 0,07 Ampere 73%, bei 0,24 Ampere an derselben Kathode aber 92% abgeschieden werden. Nickel dagegen, welches zu seiner Abscheidung ein höheres Kathodenpotential erfordert als Kadmium und zugleich eine viel geringere Überspannung des Wasserstoffs ergibt als dieses, kann aus seiner Sulfatlösung, wenn diese von vornherein freie Schwefelsäure enthält, nicht mehr quantitativ gefällt werden. Dagegen erfolgt dies, wenn eine anfangs neutrale Nickelsulfatlösung elektrolysiert wird, und man deren Konzentration so bemißt, daß der Säuretiter am Ende der Elektrolyse nicht höher als 0,03-normal ist. Freilich werden die letzten Mengen *Ni* hier nur langsam abgeschieden, vermutlich weil der hierzu erforderliche Anstieg von η nur schwer erfolgt. Das noch viel stärker elektropositive Zink kann aber auch aus anfangs neutraler Sulfatlösung nicht mehr quantitativ abgeschieden werden, da die an der Anode entstehende freie Schwefelsäure dies verhindert. Aber auch hier gelangt man zur quantitativen Abscheidung, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten auf einem sehr kleinen Betrage hält (vgl. S. 56).

[1]) Nach P. DENSO, Zeitschr. Elektroch. 9, 463 (1903).

In solchen Fällen, in denen eine irgend erheblichere $H^{\cdot}$-Konzentration eine quantitative Metallfällung hindert oder stark verzögert, arbeitet man oft mit alkalischen Elektrolyten. Dazu ist aber erforderlich, daß das zu bestimmende Metall auch bei Gegenwart von Alkali in der Lösung bleibt. Da aber die Schwermetalle von Alkalien in Gestalt ihrer Hydroxyde gefällt werden, kann dieses Mittel nur da angewandt werden, wo durch Komplexbildung die Hydroxyde in überschüssigem Alkali löslich sind, also wie bei Nickel und Kobalt nach NH_3-Zusatz, da diese mit Ammoniak komplexe Kationen, z. B. $[Ni(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ geben, oder bei Zink, welches mit Natron- oder Kalilauge komplexe Anionen $ZnO(OH)'$ bildet. Diese komplexen Ionen stehen ja stets mit ihren Bestandteilen, also den freien Metallionen im Gleichgewicht:

$$Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3$$
$$ZnO(OH)' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \quad .$$

In unsere Formel ist dann für p der osmotische Druck eben dieser kleinen Mengen von Metallionen einzusetzen, und man sieht, daß Alkalizusatz nur da zum Ziele führt, wo die Metallionenkonzentration durch ihn weniger stark vermindert wird, als die $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung. Für das Kation $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, welches ja nur bei starkem Ammoniaküberschuß in Lösung beständig ist, trifft dies ebenso zu wie für das Anion $ZnO(OH)'$, denn Nickel bzw. Zink können leicht aus ammoniakalischer bzw. ätzalkalischer Lösung quantitativ gefällt werden.

Während nur wenige Metalloxyde erheblich in Alkalien löslich sind, kann man stets Komplexsalze herstellen, aus deren Lösung Alkali kein Metallhydroxyd mehr fällt, oder welche an sich schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentrationen zulassen, wie z. B. das alkalisch reagierende Cyankali. Da zugleich, wie oben (S. 202) schon erwähnt, gerade aus Komplexsalzlösungen die Metalle in sehr schön dichter Form auf der Kathode sich abscheiden, hat man immer wieder die verschiedensten komplexen Metallsalze zur quantitativen elektrolytischen Metallbestimmung zu benutzen gesucht. In erster Linie stehen hier die Metalldoppelcyanide $K_xM(CN)_y$; ihnen reihen sich an: die Sulfosalze, wie R_3SbS_4 oder R_2SnS_3, ferner die Metallverbindungen der oxalsauren, zitronensauren, weinsauren, pyrophosphorsauren Alkalien. In diesen Lösungen bestehen nun in der Tat die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung vieler Metalle, für einzelne, z. B. das Eisen oder das Antimon, treten sie hier überhaupt erst ein. Allerdings wird man sich auch zu vergegenwärtigen haben, daß in solchen Lösungen die Metallionen stets im Gleichgewicht mit den Komplexionen und den komplexbildenden Anionen sich befinden, daß also unter Umständen bei großer Konzentration der letzteren auch bei erheblichem Metallgehalt der Lösung p so klein werden kann, daß die quantitative Abscheidbarkeit des betreffenden Metalles in solcher Lösung aufhört. Das ist z. B. bei den cyankalischen Lösungen von Kupfer oder Zink der Fall, und zwar um so mehr, je stärker das Cyankalium in der Lösung gegenüber dem Metallcyanid überwiegt. Trotzdem aber kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, aus Cyankalilösungen sowohl Kupfer wie Zink quantitativ gefällt werden. Diese Abscheidung aber dauert hier, wie auch beim Kadmium, sehr lange, und zwar, wie sich gezeigt hat, deshalb, weil sie nur in dem Maße fortschreitet, wie der Strom an der Anode das Cyankali im Elektrolyten zerstört[1]).

Andererseits bringen die Salzzusätze, welche oft zur Erreichung der Komplexbildung in großem Überschuß anzuwenden sind, mancherlei Störungen mit sich. Das Cyankalium löst in kleiner Menge das Platin der Anode, welches dann auch in den Kathodenniederschlag mit übergeht[1]), aus zitronensaurer oder

[1]) Nach Versuchen von F. SPITZER (Dresdener Laborat.). Vgl. auch H. FREUDENBERG, Zeitschr. phys. Ch. 12, 101 u. 102.

weinsaurer Lösung fallen die Metalle leicht etwas kohlenstoffhaltig aus[1]), oder Sulfosalze scheiden an der Anode Schwefel ab[2]). Man wird daher als Regel aufstellen, daß man die Benutzung solcher Komplexsalze möglichst zu vermeiden hat, wenn man den gleichen Zweck ohne ihre Mitwirkung erreichen kann.

Endlich sei im Hinblick auf die Formel, welche für die Metallabscheidung oben zugrunde gelegt wurde, noch hervorgehoben, daß der in ihr vorkommende Wert P_H, und damit überhaupt der Wert des zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potentials durch Gegenwart von Depolarisatoren stark herabgedrückt werden kann, diese also der quantitativen Metallabscheidung im allgemeinen ungünstig sind. Solche Depolarisatoren sind vor allem die Salpetersäure und ihre Salze, welche an der Kathode schon bei relativ niederen Potentialen leicht zu salpetrigsauren Verbindungen oder zu Ammoniak reduziert werden. Salpetersäure wirkt also für quantitative Metallabscheidung, wie man im Sinne unserer Formel auch sagen kann, so, als ob p_H sehr vergrößert würde, also als ob der Elektrolyt außerordentlich viel stärker sauer wäre, als er wirklich ist; die aus schwefelsaurer Lösung so leicht mögliche Bestimmung des Kadmiums ist es deshalb nicht mehr, wenn statt der dabei zulässigen freien Schwefelsäure die äquivalente Menge freier Salpetersäure in der Lösung zugegen ist. In ammoniakalischer Nickellösung kann durch Anwesenheit reichlicher Nitratmengen die Nickelabscheidung ganz unterbleiben. In das gleiche Gebiet gehört es, daß manchmal Chloride, deren Anwesenheit man im sauren Elektrolyten mit Rücksicht auf die Chlorentwicklung tunlichst vermeidet, in alkalischer Lösung die Metallabscheidung stören. In schwach alkalischer Lösung bilden nämlich die anodisch entladenen Cl' reichlich das an der Kathode stark depolarisierend wirkende Hypochlorit, während in stärker alkalischer Lösung fast ausschließlich das an der Kathode nicht zu reduzierende Chlorat entsteht (vgl. Kap. 14, B, 2, a, γ). Deshalb ist Nickel in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorid nur dann schnell und quantitativ abscheidbar, wenn das freie Ammoniak im großen Überschuß vorhanden ist[3]), welcher natürlich in Nitratlösungen nicht die gleichen nützlichen Dienste leisten kann. Diese und ähnliche, früher in ihrem Zusammenhange kaum zu verstehenden Dinge sind also an der Hand der Nernstschen Theorie ohne weiteres zu übersehen. Als ein weiterer gelegentlich sehr störend wirkender Depolarisator seien Alkalipolysulfide genannt, deren Gegenwart die sonst leicht zu erreichende quantitative Abscheidung von Antimon und Zinn aus Sulfosalzlösungen beeinträchtigt.

Im Wesen der Wirksamkeit der Depolarisatoren liegt es, daß sie allmählich aus dem Elektrolyten verschwinden, sofern sie nicht, wie die letztgenannten Stoffe, an der Anode immer neu gebildet werden. In jedem Falle befinden sie sich in zeitlich veränderlicher Konzentration im Elektrolyten, und hierdurch kommen neue Komplikationen und Unsicherheiten zustande.

Will man also auch für die Elektroanalyse den bei jeder anderen quantitativ-analytischen Methode zu beachtenden Grundsatz befolgen, einen bestimmten Zweck stets mit den einfachsten und in ihrer Wirksamkeit übersichtlichsten Mitteln zu erreichen, so folgt, daß man tunlichst von Komplexsalzen absehen und von den einfachen Salzen der Metalle für ihre elektroanalytische Bestimmung die Sulfate zu bevorzugen hat, eine oft ganz überflüssigerweise außer acht gelassene Forderung.

In zweiter Linie ist theoretisch die Frage zu beantworten, auf welche Weise quantitative Trennungen zweier Metalle durchführbar sind. Dabei kommen zwei Wege in Betracht. Der eine, von M. Kiliani schon benutzte, aber in seinem

---

[1]) Vielleicht bilden die genannten organischen Säuren an der Anode hochmolekulare Kondensationsprodukte, welche wie die bei der Oxydation von Anodenkohlen entstehenden Körper durch Elektroosmose nach der Kathode gelangen.

[2]) Vgl. K. Koelichen, Zeitschr. Elektroch. 7, 629 (1901) u. a.

[3]) F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. 1, 192 (1894).

Wesen erst von H. FREUDENRERG[1]) auf LE BLANCS Anregung klar gestellte Weg ist der, daß man eine Badspannung wählt und während der Elektrolyse aufrecht erhält, welche genügt zur Abscheidung des gewünschten Metalles M_1, aber nicht dazu ausreicht, auch das nächst positivere in der Lösung vorhandene Metall M_2 niederzuschlagen. Damit dann die Trennung eine quantitative wird, muß das Potential von M_1, der Betrag von $\varepsilon_1 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$, für alle analytisch nachweisbaren Werte von p_1 niedriger sein als $\varepsilon_2 = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$ für den in der Lösung herrschenden Betrag von p_2, des zweiten Metalles M_2. Je weiter die beiden Potentiale für gleiche Werte von p_1 und p_2 auseinander liegen, wobei sie die Werte ε_1' und ε_2' haben mögen, um so eher ist diese Bedingung erfüllt, aber man sieht auch, daß das Verfahren keine allgemeine Bedeutung hat. Es hat diese namentlich nicht für die Lösungen vieler Komplexsalze, da sehr oft das elektronegativere Metall (z. B. *Cu*, *Ag*, *Au*) stärker komplexe Anionen liefert als das elektropositivere (*Zn*, *Cd*), also p_1 dann bei gleicher Gesamtkonzentration sehr viel kleiner ist als p_2, und daher ε_1' und ε_2' einander sehr nahe kommen[2]). Im Falle, daß die Werte von ε_1' und ε_2' genügend weit auseinander liegen, um das Verfahren möglich zu machen, wird man die anzuwendende Klemmenspannung möglichst weit über der Zersetzungsspannung des Salzes von M_1 und nahe unter derjenigen des Salzes von M_2 wählen, um für den Summanden JW einen tunlichst hohen Betrag übrig zu behalten. Da aber die Polarisationsspannung einer Metallsalzlösung durch die anodische Sauerstoffentwicklung (S. 185) und die Verarmung der Metallionen an der Kathode schnell erheblich gesteigert wird, bleibt für JW bald nur ein sehr kleiner Betrag übrig, und es dauert auch bei möglichst geringem Elektrolytwiderstande die quantitative Abscheidung von M_1 nach diesem Verfahren nicht unerhebliche Zeit. Man kann diese sehr abkürzen, wenn man durch Platinierung der Anode deren Potentialanstieg vermindert und durch Bewegung des Elektrolyten die Diffusion der Metallionen nach der Kathode unterstützt[3]), oder den von O. BRUNCK[4]) empfohlenen einfachen Kunstgriff benutzt, die Elektroanalyse mit begrenzter Spannung in heißem Elektrolyten vorzunehmen. Die Erwärmung befördert hier sowohl die Diffusion im Elektrolyten wie sie den Potentialanstieg auch an einer glatten Platinanode sehr herabsetzt.

Das zweite Verfahren der quantitativen Trennung eines Metalles von einem anderen besteht darin, daß man statt mit bestimmter Spannung mit konstanter, und zwar beträchtlicher Stromstärke arbeitet, und daß man zugleich die Kathode dadurch unter dem zur Abscheidung von M_2 erforderlichen Potential hält, daß man den Strom nach Abscheidung von M_1 mit der Entladung von Wasserstoffionen beschäftigt. Dieses Verfahren hat ebenfalls keine allgemeine Bedeutung; es ist im wesentlichen auf die Benutzung saurer Lösungen und auf solche Metalle beschränkt, von denen bei gegebener $H^{\cdot}$-Konzentration das eine quantitativ, das andere gar nicht gefällt wird. Man pflegt vielfach auf solche Weise negative Metalle von solchen zu trennen, welche nach der Spannungsreihe positiver sind als der Wasserstoff, muß aber, um auch Metalle von so hoher Überspannung wie z. B. Kadmium, von der Mitfällung auszuschließen, zur Ansäuerung Salpetersäure nehmen, um das zur $H^{\cdot}$-Entladung erforderliche Potential möglichst tief zu halten. Aber auch positivere Metalle, wie Kadmium und Zink, können bei hinreichender $H^{\cdot}$-Konzentration in schwefelsaurer Lösung (wenn diese durch freie Schwefelsäure etwa doppelt normal ist) nach diesem Verfahren voneinander ge-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 12, 97 (1893).
[2]) Vgl. J. E. ROOT, Journ. of Physical Chemistry 7, 428 (1903).
[3]) P. DENSO, a. a. O.
[4]) Nach freundlicher Privatmitteilung von O. BRUNCK.

trennt werden[1]), welches in einfachster und sicherster Weise die sonst so schwierige, genaue Bestimmung auch kleiner Mengen Kadmium neben großen Mengen Zink gestattet. Es beruht dies darauf, daß Zink, welches auf einer Zinkelektrode auch aus so saurer Lösung, wie angegeben, bei höherer Zinksulfatkonzentration reichlich, wenn auch bei weitem nicht quantitativ gefällt wird, auf einer elektrolytisch mit Kadmium überzogenen oder aus Platin bestehenden Kathode nicht im geringsten vom Strome gefällt wird, weil an solchen Elektroden, trotz der Überspannung des Wasserstoffs an ihnen, das zur Zinkabscheidung erforderliche Potential nicht erreicht wird.

Bemerkt sei, daß alle diese „quantitativen" Trennungsverfahren wenigstens theoretisch keine ganz streng exakten sind. Soll sich nämlich eine Elektrode mit den Lösungen zweier verschiedenen Metalle im Gleichgewicht befinden, so ist das nur möglich, wenn auch beide Metalle sich auf ihr niedergeschlagen finden. Ist nun für die beiden Metalle M_1 und M_2 in ihren reinen Lösungen bei gleicher Ionenkonzentration ε_1' negativer als ε_2', und taucht M_1 in seine Lösung, welche auch Ionen von M_2 enthält, so muß auch von diesem Metall so viel auf der Kathode sich niederschlagen, daß $\frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$ wird. Dies kann aber, da für die reinen Metalle die Werte von P_1 und P_2 verschieden sein sollen, nur dadurch erreicht werden, daß P_2 unter den für das reine Metall M_2 geltenden Wert herabgeht, d. h. M_2 muß in so kleiner Konzentration in M_1 sich in fester Lösung befinden, daß jetzt sein Lösungsdruck obiger Forderung genügt[2]). Hierzu sind, soviel bisher bekannt, stets ganz geringfügige Mengen von M_2 ausreichend, welche auch bei den für quantitative Trennungen benutzten Entfernungen des Kathodenpotentials vom Potential von M_2 noch innerhalb oder unterhalb der bei quantitativen Analysen zulässigen Fehlergrenzen liegen; diese Mengen sind um so größer, je näher ε_1' und ε_2' einander liegen; sehr erheblich aber können sie durch Legierungsbildung, welche ja auf die Entladung von M_2 depolarisierend wirkt (S. 176), gesteigert werden (vgl. z. B. S. 253).

b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen.[3])

Obgleich es sich als möglich erwiesen hat, eine große Zahl von Metallen quantitativ durch Elektrolyse zu bestimmen und zu trennen, so findet diese doch im allgemeinen nur bei quantitativen Bestimmungen einer beschränkten Zahl von Metallen praktisch Anwendung. Denn neben der häufig erreichbaren hohen Genauigkeit besteht der große Vorteil der Elektrolyse in ihrer großen Einfachheit: eine Elektrode wird vor der Elektrolyse gewogen und nach Vollendung der Metallabscheidung aufs neue gewogen, nachdem der Metallniederschlag durch Waschen mit Wasser und Alkohol und kurzes Erwärmen gereinigt und getrocknet ist; die Elektrolyse selbst aber soll nach richtiger Einstellung der Stromgrößen durchaus sich selbst überlassen werden, kann also beispielsweise über Nacht sich vollenden. Verlangt nun, wie es eintreten kann, eine elektrolytische Metallbestimmung umständliche Manipulationen für die Wägung oder häufige Beaufsichtigung, so gehen sehr wesentliche Vorteile der elektrolytischen Arbeitsweise verloren, und man würde durch eine elektrolytische Einrichtung in solchen Fällen keinen erheblichen Vorteil erkaufen. Andererseits bestehen für manche Metalle so einfache und genaue andere Bestimmungsverfahren, daß bei ihnen kein Bedürfnis für elektro-

[1]) L. Wolmann, Zeitschr. Elektroch. 3, 543 (1897); P. Denso, ebenda 9, 469 (1903); A. Hollard, Bull. Soc. Chim. [3], 29, 217 (1903).

[2]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. phys. Ch. 22, 539 (1897); A. Ogg, ebenda 27, 285 (1898).

[3]) Vgl. H. Nissenson, Ber. d. Internat. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903. IV, S. 675. Über Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien s. H. Nissenson, Zeitschr. Elektroch. 1, 530 (1894); 6, 221 (1899); E. Smith, ebenda 7, 891 (1901).

zeigt auch hierfür den zu betretenden Weg[1]): man hat Elektrolyten und Elektrode mit erheblicher Geschwindigkeit während der Elektrolyse gegeneinander zu bewegen, um auch bei höherer Stromdichte stärkeren Verarmungen an der Elektrode vorzubeugen, und die Erfahrung hat gelehrt, daß auf diesem Wege auch die letzten Anteile der Metalle in gut haftender Form mit hoher Stromdichte auf massiven Kathoden niedergeschlagen sind. Man wendet dann z. B. rotierende Kathoden an, welche 600 bis 800 Umdrehungen in der Minute machen[2]) und gelangt auf diese Weise dahin, quantitative Abscheidungen von Metallen in 5 bis 18 Minuten in bester Form zu erreichen, während sie bei ruhendem Elektrolyten je nach der Art der Bestimmung meist 1 bis 4 Stunden beanspruchen. Dies Verfahren ist ebensogut mit Drahtnetzen[3]) wie mit massiven Elektroden durchführbar.

Freilich darf man den Wert solcher Schnellverfahren nicht überschätzen. Gestatten sie auch die einzelne Bestimmung in verhältnismäßig kurzer Zeit durchzuführen, so kann dabei, da doch auch die Wägungen Zeit beanspruchen, ein Arbeitender wohl immer nur eine Bestimmung nach der anderen ausführen. Bei ruhendem Elektrolyten aber können sehr bequem eine größere Anzahl Bestimmungen in Parallelschaltung gleichzeitig durchgeführt werden, etwa so, daß man eine Elektrolyse nach der anderen ansetzt und sie dann nach Vollendung der Fällung in derselben Reihenfolge beendet. Dann braucht die Gesamtzeit für eine Anzahl von Bestimmungen nicht größer zu sein als bei Benutzung der Schnellverfahren, welche zudem angesichts der bei ihnen benutzten sehr hohen Stromdichten bezüglich der Trennung der Metalle nicht ganz ohne Bedenken sind.

c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle.

I. Silber.

Wenngleich die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus salpetersaurer Lösung bei Anwendung der durch die Abscheidung einzelner, lockerer Kriställchen gebotenen Vorsicht nicht schwierig ist[4]), hat doch die Elektrolyse nur für Bestimmung des Silbers in Cyankalilösung Bedeutung, aus welcher das Metall durch Alkalihalogenide nicht zu fällen ist. Man elektrolysiert die Lösung, in welcher $Ag^{\cdot}$ im Gleichgewicht $AgCy_2^{\prime} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Cy^{\prime}$ vorhanden ist, und welche bis 2 g freies Cyankali in 100 ccm enthalten darf, mit einigen Zehntel Ampere am besten über Nacht und erhält das Silber als dichten, mattweißen Niederschlag. Ist in der Lösung auch Kupfer zugegen, so kann man beide voneinander trennen, wenn man in der Lösung einen Gehalt von 1,5 bis 2 g an freiem Cyankali aufrecht erhält und die Spannung am Bade nicht über 2,3 bis 2,4 Volt steigen läßt[5]). Man benutzt hierfür zweckmäßig als Stromquelle einen Akkumulator, welcher während der Elektrolyse dauernd zu schwacher Gasentwicklung von außen her geladen wird; es ist so möglich, 0,25 g Silber auch aus reichlich kupferhaltiger Lösung ganz kupferfrei über Nacht niederzuschlagen. Die Bestimmung des Kupfers in der verbleibenden Lösung s. u.

II. Kupfer.

Voraussetzung für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist, daß *Pt*, *Au*, *Ag*, *Hg*, *Bi*, meist auch *As* und *Sb* nicht im Elektrolyten vorhanden sind, und daß dieser frei von Chlorionen ist, durch welche der Kupferniederschlag chlorürhaltig werden kann.

---

[1]) Vgl. S. 201 sowie J. SAND, Zeitschr. Elektroch. 10, 452 (1904).

[2]) F. A. GOOCH und H. F. MEDWAY, Amer. Journ. of Sc. 15, 320; F. EXNER, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); F. M. PERKIN, Chem. News 88, 102 (1903). R. AMBERG, Zeitschr. Elektroch. 10, 385, 853 (1904); A. FISCHER und R. J. BODDAERT, ebenda 10, 945 (1904).

[3]) H. PAWECK, Elektroch. Zeitschr. 1904.

[4]) Vgl. F. W. KÜSTER und H. VON STEINWEHR, Zeitschr. Elektroch. 4, 451 (1898).

[5]) H. FREUDENBERG a. a. O. S. 110.

Die bisher meist gebräuchliche Methode ist die Fällung des Kupfers aus salpetersäurehaltigem Elektrolyten mit konstanter, nicht zu geringer Stromstärke. Der Zusatz von Salpetersäure hat den Zweck, zu verhindern, daß die letzten Teile des Kupfers sich schwammig abscheiden. Man löst je 1 g des zu analysierenden Metalls in 1 bis 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 bis 1,4, verdünnt auf 100 bis 150 ccm und elektrolysiert in der Schale mit einer Stromdichte von 0,01 bis 0,015 Amp/qcm 2 bis 3 Stunden. Alsdann muß, um die lösende Wirkung der Salpetersäure auszuschließen, während des Stromdurchganges der Elektrolyt abgehebert und durch reines Wasser ersetzt werden. Erst jetzt darf der Strom unterbrochen werden und kann das niedergeschlagene Kupfer abgespült und getrocknet werden. Zu den oben erwähnten grundsätzlichen Bedenken gegen die Anwendung salpetersaurer Lösungen kommt also hier noch die Unbequemlichkeit des Auswaschens und, wenn man die im Elektrolyten verbleibenden positiveren Metalle bestimmen will, das Erfordernis, nach erfolgter Kupferabscheidung große Lösungsmengen einzudampfen und den Rückstand von der für weitere Metallbestimmungen meist sehr störenden Salpetersäure zu befreien.

Deshalb erscheint es zweckmäßiger, die elektrolytische Kupferbestimmung in schwefelsaurer Lösung auszuführen. Man löst das zu analysierende Metall in Salpetersäure, dampft ab, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure[1]), löst in Wasser, so daß 100 ccm nicht mehr als 0,3 g *Cu* enthalten, und elektrolysiert 100 ccm nach Zusatz von 10 bis 25 ccm $2n$-H_2SO_4 mit Hilfe einer Winklerschen Drahtnetzelektrode, indem man einen Bleisammler durch das Bad kurz schließt. Unter diesen Bedingungen ist das Auftreten schwammigen Kupfers völlig ausgeschlossen, und die Fällung von 0,2 bis 0,3 g *Cu* erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht oder aber bei etwa 70° in 1 bis $1^1/_4$ Stunden. Nach Schluß der Kupferabscheidung braucht man dann nur die Kathode nach Stromunterbrechung aus der Lösung herauszuheben und abzuspülen, ohne eine Wiederauflösung von Kupfer befürchten zu müssen.

Die Spannung des Akkumulators, 2,0 Volt, ist ausreichend zur Kupferabscheidung aus schwefelsaurer Lösung, da die Zersetzungsspannung normaler Kupfersulfatlösung etwa 1,4 Volt beträgt, sie ist aber nicht genügend, um die meist neben Kupfer auftretenden positiveren Metalle, wie *Ni*, *Co*, *Fe*, *Cd*, *Zn*, abzuscheiden, für deren normale Sulfatlösungen sich Zersetzungsspannungen von mehr als 2,0 Volt ergaben. Es ist also die elektrolytische Fällung des Kupfers mit einem Akkumulator nicht nur die einfachste und sicherste Bestimmung dieses Metalls, sondern sie bedeutet zugleich auch eine sehr genaue Trennung des Kupfers von vielen positiven Metallen.

Diese Art der Bestimmung des Kupfers ist auch durchführbar bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure, ferner aber auch in ammoniakalischer Lösung. Fügt man der Lösung von 0,2 bis 0,3 g *Cu* in 100 ccm 2 g Ammonsulfat und 10 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 hinzu, so ist ohne weitere Maßnahmen nach 4 Stunden das Kupfer mittels eines Bleisammlers gefällt. Der bei den früher üblichen, mit größerer Stromstärke arbeitenden Verfahren hier zur Gewinnung guter Kupferniederschläge erforderliche Zusatz von Ammonnitrat[2]) ist dann überflüssig.

In ammoniakalischer Lösung gelingt auch leicht die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Arsen[3]). Es ist dazu erforderlich, daß *Ni* oder *Co* abwesend

---

[1]) Will man das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden und sind nicht auch noch andere elektroanalytisch zu bestimmende Metalle zugegen, so kann das Abrauchen mit Schwefelsäure unterbleiben.

[2]) F. OETTEL, Chem. Ztg. 18, 879 (1894).

[3]) G. P. DROSSBACH, Chem. Ztg. 16, 819 (1892); H. FREUDENBERG a. a. O. S. 117; SCHMUCKER, Amer. Chem. Journ. 15, 195.

sind, und daß das Arsen in seiner fünfwertigen Form in der Lösung vorliegt, welche zunächst durch Oxydation mittels Salpetersäure herzustellen ist, worauf der Überschuß an dieser mit etwas Schwefelsäure abgeraucht wird. Man löst dann mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt der Lösung weiter die oben genannten Bestandteile hinzu. Die Trennung gelingt mit Hülfe eines Akkumulators, wenn die Konzentration des Arsens 0,2 g *As* in 100 ccm oder weniger beträgt. In der Lösung ist das Kupri-Ion im Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3$ vorhanden, welches genügend große $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen zuläßt, um quantitative Kupferabscheidung bei 2,0 Volt Spannung zu erlauben, zumal hier die hohe Alkalität der Lösung ein verhältnismäßig niedriges Anodenpotential, also ein entsprechend hohes Kathodenpotential gestattet. Die Abscheidung von Arsen tritt bei diesem Verfahren deshalb nicht ein, weil es wesentlich als Anion AsO_4''' vorhanden ist, welches mit so kleinen Mengen Arsenion im Gleichgewicht ist, daß zu deren Abscheidung, falls die Gesamtkonzentration der AsO_4''' nicht allzugroß ist, das bei der benutzten Spannung herrschende Kathodenpotential nicht ausreicht. Sind aber arsenigsaure Salze in der Lösung, so fällt, da AsO_3''' sehr viel weniger komplex ist als AsO_4''', Arsen mit dem Kupfer aus und färbt dieses schwarz. In saurer Lösung gelingt diese Trennung deshalb nicht, weil hier die Arsensäure zu arseniger Säure kathodisch reduziert wird, während in alkalischer Lösung das gleiche nicht stattfindet.

Von Silber läßt sich, wie oben angeführt, Kupfer in Cyankalilösung elektrolytisch trennen. In dieser befindet sich das Kuproion in dem Gleichgewicht $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$, welches so kleine $Cu^{\cdot}$-Konzentration zuläßt, daß dieses bei einigem Cyankaliüberschuß bei etwa 2,3 Volt Spannung zum Unterschied von $Ag^{\cdot}$ noch nicht entladen wird[1]). Es bedarf hierzu eines erheblich höheren Kathodenpotentials, aber auch ein solches vermöchte schließlich, wenn das zurückbleibende Cyankali gegenüber dem Kupferrest in immer größeren Überschuß gelangt, das Kupfer nicht quantitativ abzuscheiden, wenn der Strom an der Anode nicht zugleich Cyankali zerstörte. Nur mit dessen Verschwinden schreitet, wie oben bemerkt, die Kupferabscheidung vorwärts und ist erst vollendet, wenn auch das Cyankali zerstört ist. Deshalb erfordert die Bestimmung von z. B. 0,25 g *Cu* bei 0,5 Ampere aus cyankalischer Lösung auf einer Drahtnetzelektrode etwa 15 Stunden.

III. Quecksilber

wird aus seiner mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit 0,005 bis 0,01 Amp/qcm in etwa 7 Stunden auf einem Kupfer- oder Messingdrahtnetz leicht quantitativ und gut wägbar niedergeschlagen; es bedarf dabei der Abwesenheit von *Ag* oder *Cu* in der Lösung.

IV. Nickel und Kobalt.

Ganz allgemein verbreitet ist die Elektroanalyse bei der Bestimmung der sonst nur sehr umständlich zu ermittelnden Metalle Nickel und Kobalt. Voraussetzung ist für ihre quantitative elektrolytische Abscheidung das Fehlen von negativeren Metallen, wie *Cu*, *As*, *Sb*, sowie von größeren Mengen von *Fe*, *Mn*, *Al* im Elektrolyten. Diese Metalle müssen gegebenenfalls durch vorausgehende analytische Arbeit entfernt sein. Auch darf die Lösung kein NO_3' enthalten.

Nickel kann zwar (s. o.) aus anfangs neutraler Lösung, zu etwa 0,1 g aus 100 ccm, mit etwa 0,5 Ampere an Winklerschen Drahtnetzelektroden über Nacht abgeschieden werden. Sehr viel schneller gelingt dies aber, und zwar ebenso auch für Kobalt, in ammoniakalischer Lösung, wenn man der neutralen Lösung dieser Metalle auf 100 ccm 25 ccm reines, von empyreumatischen Stoffen freies Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und (zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung) 5 g Ammoniumsulfat hinzufügt und an Winklerscher Netzelektrode 1 bis

[1]) Vgl. Fußnote S. 170.

$1^1/_2$ Stunden mit 0,7 bis 1,0 Ampere elektrolysiert. Die Metalle fallen schön glänzend aus und können ohne Bedenken nach Stromunterbrechung abgespült werden. Sind beide Metalle zugleich vorhanden, so werden sie zusammen niedergeschlagen, dann gelöst, das Kobalt als $K_3Co(NO_2)_6$ gefällt, dieses wieder gelöst und aufs neue elektrolytisch bestimmt[1]).

V. Kadmium

wird am besten aus einer in bezug auf freie Säure höchstens doppelt-normalen Sulfatlösung bei Abwesenheit von NO_3' und von negativen Metallen mit 0,3 bis 0,5 Ampere in 2 bis 3 Stunden auf einer vorher versilberten oder verkupferten Drahtnetzelektrode quantitativ gefällt und kann, wie oben schon erwähnt, unter solchen Umständen auch von einem sehr großen Überschuß von Zink sehr genau getrennt werden. Das Waschen des niedergeschlagenen Kadmiums geschieht wie beim Zink (s. u.).

VI. Zink.

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung ist Abwesenheit aller Metalle, welche negativer sind als Zink sowie Abwesenheit von NO_3'. Zink wird auf vorher versilbertem oder verkupfertem Platindrahtnetz oder auf elektrolytisch amalgamiertem Messingdrahtnetz niedergeschlagen. Der Elektrolyt wird entweder nach voraufgegangener Abstumpfung durch Zusatz von 3 g Natriumacetat auf 100 ccm während der Elektrolyse ganz schwach sauer gehalten, oder man benutzt eine alkalische Lösung, indem man 100 ccm des neutralisierten Elektrolyten mit etwa 10 ccm einer ungefähr doppelt-normalen Natronlauge versetzt. Man elektrolysiert bei Anwendung Winklerscher Drahtnetzkathoden der oben angegebenen Größe mit 0,3 bis 0,5 Ampere und scheidet so 0,1 bis 0,2 g Zink in etwa 3 Stunden als schön hellgraues, dichtes Metall ab. Behufs Entfernung des Elektrolyten vom Zinkniederschlag verfährt man hier so, daß nach Beendigung der Metallabscheidung ohne Stromunterbrechung die Elektroden mit dem Stativ, das sie trägt, aus dem Elektrolyten herausgehoben und rasch in ein bereitgehaltenes Becherglas in Wasser getaucht werden, worauf man den Strom noch kurze Zeit einwirken läßt und ihn nun erst unterbricht. Jetzt kann das Abspülen und Trocknen des Metalles vorgenommen werden, ohne daß ein Wiederauflösen von Anteilen des niedergeschlagenen Metalles erfolgt.

Die Notwendigkeit, Kadmium und Zink nicht unmittelbar auf Platin sondern auf Silber oder Kupfer niederzuschlagen, ergibt sich daraus, daß jene Metalle mit Platin sich sehr fest legieren, wenn sie auf ihm galvanisch niedergeschlagen werden. Löst man sie dann von der Elektrode ab, so wird diese oberflächlich stark gelockert und wird schwarz, vielleicht auch hält sie Spuren von Zink oder Kadmium zurück.

VII. Antimon und Zinn.

Eine wertvolle Anwendung findet die Elektroanalyse in der sonst recht umständlichen Bestimmung des Antimons und seiner gleich schwierigen Trennung vom Zinn. Das Verfahren[2]) beruht darauf, daß aus einer Lösung des sulfoantimonsauren Natriums Antimon als dichter, leicht wägbarer Niederschlag abgeschieden werden kann, und zwar unter bestimmten Umständen auch frei von etwa in der Lösung vorhandenem Zinn, welch letzteres unter anderen Bedingungen, aber auch aus der Schwefelalkalilösung, vom Strome gefällt wird. Hierbei besteht eine Schwierigkeit darin, daß Polysulfide, welche an der Anode entstehen, als starke Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons und Zinns an

[1]) H. Nissenson, Zeitschr. Elektrochem. 9, 761 (1903).

[2]) A. Classen und M. A. v. Reiss, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1622 (1881); A. Classen, ebenda 17, 2474 (1884); A. Classen und R. Ludwig, ebenda 18, 1104 (1885); H. Ost und W. Klapproth, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 827; H. Nissenson, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

der Kathode verhindern, das erstere zumal dann, wenn es in fünfwertiger Gestalt, wie es meistens der Fall ist, in der Lösung vorliegt. Man kann dies vermeiden, wenn man dem Elektrolyten Cyankalium[1]) oder — für die Zinnfällung — Natriumsulfit[2]) hinzufügt. Ersteres bildet mit dem Polysulfidschwefel Rhodankalium: $Na_2S_{1+x} + x\,KCN \rightarrow Na_2S + x\,KCNS$, welches nicht kathodisch reduziert wird; das Sulfit dagegen gibt mit dem Polysulfid Thiosulfat, welches freilich auch leicht reduziert, aber auch anodisch oxydiert wird, jedenfalls wenig übersichtliche Verhältnisse ergeben muß.

Man löst für die Antimonbestimmung das zu analysierende Metall bzw. das im Gange einer Analyse erhaltene Antimonsulfid mit möglichst wenig Salpetersäure unter Zugabe von 1 bis 2 g Weinsäure, verdünnt etwas, neutralisiert mit Natronlauge, fügt 50 bis 80 ccm gesättigte Lösung von kristallisiertem Schwefelnatrium und die zum Farbloshalten der Lösung gerade erforderliche Cyankalimenge hinzu und elektrolysiert bei Benutzung der Schale die vorher aufgekochte Lösung bei 60 bis 70° mit 0,0017 Amp/qcm $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Auf einer Winklerschen Drahtnetzelektrode schlägt man — höchstens 0,3 g — mit 0,7 bis 0,8 Ampere in etwa 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Abwesenheit von Cyankali nieder. Ist Zinn zugegen, so sättigt man die zu analysierende Lösung bei 30° mit kristallisiertem Schwefelnatrium, fügt 2 bis 4 g Natriumhydrat und je nach der Dauer der Elektrolyse 5 bis 15 ccm 30prozentige Cyankalilösung hinzu und elektrolysiert bei 30° und einer Klemmenspannung von 1,0 bis 1,1 Volt (in der Schale); nach 7 Stunden ist das Antimon frei von Zinn gefällt[2]).

Liegt Zinn ohne Antimon vor, so ist seine Bestimmung in oxalsaurer Lösung nach CLASSEN zweckmäßig. Man scheidet es dazu zunächst als Zinnsäure ab und bringt diese mit Hilfe von saurem Ammoniumoxalat wieder in Lösung, welche man dann mit $D_K = 0{,}015$ Amp/qcm und mit einer vorher verzinnten Kathode elektrolysiert[3]).

Aus der vom Antimon befreiten Sulfosalzlösung des Zinns kann man dasselbe abscheiden, wenn man zunächst durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure das Cyankali zerstört, welches eine schwammige Zinnabscheidung bewirken würde, alsdann 30 g Ammoniumsulfat und etwas Natriumsulfit und Schwefelammonium hinzufügt und mit 0,0125 Amp/qcm bei 50 bis 60° 7 bis 8 Stunden elektrolysiert[2]). Diese immerhin noch recht umständliche Methode der Trennung von Antimon und Zinn beruht darauf, daß die Anionen SnS_3'' und SbS_3''' bzw. SbS_4''' verschieden komplex sind, und zwar diejenigen des Antimons weniger als die des Zinns. Ein großer Überschuß von S'' in der Lösung vermindert daher im Gleichgewicht z. B. $SbS_4''' \rightleftarrows Sb^{\cdots\cdot} + 4\,S''$ die $Sb^{\cdots\cdot}$-Konzentration weniger als in $SnS_3'' \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,S''$ die $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration. In gesättigter Schwefelnatriumlösung liegen die zur Abscheidung der letzten Antimon- und der ersten Zinnmengen erforderlichen Potentiale genügend weit auseinander, um eine Trennung zu ermöglichen[2]). Die Zinnabscheidung wäre hier aber zu stark erschwert, um quantitativ zu verlaufen. Soll dies geschehen, so fügt man Ammoniumsalze zum Elektrolyten hinzu, da das gelöste Ammoniumsulfid wegen Hydrolyse sehr viel weniger S'' enthält als das Schwefelnatrium, Anwesenheit von NH_4 in der Lösung also Verminderung der S''-Konzentration und damit Erleichterung der Zinnabscheidung bewirken muß.

VIII. Blei.

Zum Unterschiede von den bisher erwähnten Metallen wird das Blei elektroanalytisch in der Weise bestimmt, daß es als Superoxyd auf der Anode nieder-

[1]) A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 262 (1903); A. FISCHER, Zeitschr. anorg. Ch. 42, 263 (1904).
[2]) A. FISCHER a. a. O.
[3]) H. NISSENSON, Zeitschr. Elektroch. 9, 760 (1903).

geschlagen wird[1]). Obgleich also dieses Verfahren streng genommen nicht in das Kapitel des kathodischen Verhaltens der Metalle gehört, soll es der Vollständigkeit wegen doch in diesem Zusammenhange erwähnt werden. Man benutzt zur elektroanalytischen Bleibestimmung zweckmäßig eine salpetersaure Lösung, welche etwa 10 g freie Salpetersäure in 100 ccm enthält. Aus dieser scheidet sich an der Kathode kein Blei mehr ab, dagegen schlägt der Strom das Blei quantitativ als Superoxyd auf der Anode nieder. Während kleine Mengen desselben sich schon auf einem Platindraht ganz fest absetzen, benutzt man bei größerem Bleigehalt des Elektrolyten als Anode eine „mattierte", d. h. auf ihrer Innenfläche rauh gemachte, Platinschale, und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,015 Amp/qcm, welche die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 2 bis $2^1/_2$ Stunden, bei 50 bis 60° in etwa 1 Stunde zu vollenden gestattet. Das als gleichmäßiger schwarzbrauner Niederschlag abgeschiedene Superoxyd wird unter Strom gewaschen und dann bei 180° bis 190° getrocknet.

Die Entstehung des Bleisuperoxyds ist darauf zurückzuführen, daß der Strom an der Anode vierwertige Blei-Ionen erzeugt, und das in der Lösung so entstandene Plumbinitrat hydrolytisch in Superoxyd und freie Salpetersäure gespalten wird: $Pb(NO_3)_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4\,HNO_3$. Die angegebene Salpetersäurekonzentration hält nur verschwindende Spuren des Plumbinitrats in Lösung; bei erheblich höherem Gehalt des Elektrolyten an freier Säure können aber merkliche Mengen von Blei in der Lösung bleiben.

Da aus salpetersaurer Lösung auch Kupfer quantitativ abgeschieden wird, so erlaubt dieses Verfahren der Bleibestimmung auch eine Trennung des Bleis vom Kupfer, welches quantitativ an der Kathode abgeschieden wird, während gleichzeitig das Blei anodisch sich niederschlägt. Sind auch elektropositivere Metalle anwesend, so bleiben diese in Lösung, und die Elektrolyse bewirkt dann zu gleicher Zeit eine doppelte Trennung. Wenn man schwach bleihaltige Metalle, z. B. Messing, zur Elektroanalyse in Sulfatlösung überführt, kann der in der Lösung aufgeschwemmte geringe Niederschlag von Bleisulfat ohne weiteres zur Bestimmung des Bleis als Superoxyd dienen. Legt man die Pole eines Akkumulators an die Klemmen des Bades an, so ist alles Blei des Bleisulfats als Superoxyd auf der Anode abgeschieden, wenn das in der Lösung vorhandene Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen ist.

2. Galvanostegie und Galvanoplastik.[2])

a) Allgemeines.

Die am längsten ausgeübte technische Anwendung elektrochemischer Arbeitsweisen beruht auf der Tatsache, daß Metalle vom Strome so auf einer leitenden Unterlage niedergeschlagen werden können, daß sie einerseits diese als gleichmäßiger glatter Überzug bedecken, andererseits sich dabei der Oberflächenform auf das vollkommenste anschmiegen. Die Arbeitsweise, welche sich des ersteren Umstandes bedient, um Metalle an ihrer Oberfläche mit anderen Metallen fest zu überziehen, welche günstigere chemische, optische oder mechanische Eigenschaften besitzen als die Unterlage, bezeichnet man als Galvanostegie. Schlägt man dagegen ein Metall auf einer Unterlage locker nieder, um es von

[1]) In analoger Weise kann auch Mangan elektroanalytisch als Dioxyd bestimmt werden, s. z. B. C. ENGELS, Zeitschr. Elektroch. 2, 416 (1895) und 3, 306 (1896) und J. KÖSTER, ebenda 10, 553 (1904), doch dürfte diese Arbeitsweise gegenüber der gewichts- oder maßanalytischen Bestimmung des Mangans, z. B. mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, keine Vorzüge haben.

[2]) G. LANGBEIN, Handbuch d. elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. 5. Aufl. 1903, Leipzig, bei J. KLINKHARDT. G. LANGBEIN u. A. FRIESSNER, Galvanoplastik und Galvanostegie, 4. Aufl. 1904, Leipzig bei J. J. WEBER. W. PFANNHAUSER sen. u. jun., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolie, 4. Aufl., 1900, Wien bei SPIELHAGEN und SCHURICH; H. STOCKMEIER, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik, 1899, bei W. KNAPP in Halle.

dieser wieder abzuheben und so ein getreues, negatives Abbild von ihr zu erhalten, so nennt man das Verfahren ein der Galvanoplastik angehöriges.

Nachdem BRUGNATELLI schon 1805 die galvanische Vergoldung mittels Cyankalilösung beobachtet hatte, begannen um 1840 ELKINGTON und WRIGHT in England, CHRISTOPHLE in Paris, WERNER SIEMENS[1]) in Deutschland der galvanischen Versilberung und Vergoldung technische Bedeutung zu verschaffen, die aber erst eine sehr erhebliche wurde, als die Batterien, mit denen zunächst gearbeitet wurde, der Dynamomaschine Platz machten. Heute sind galvanische Versilberung und Vergoldung unentbehrliche, in größtem Maßstabe betriebene Arbeitsweisen des metallurgischen Kunstgewerbes; die letztere hat die alte Feuervergoldung so völlig verdrängt, daß sie heute kaum jemand in den Kulturländern mehr technisch ausübt. Hierzu kam, zuerst in Amerika technisch ausgebildet, in den 70er Jahren die schon 1842 von BÖTTGER in Frankfurt erfundene galvanische Vernickelung, welcher sich neuerdings noch die galvanische Verzinkung als eine im größten Maßstabe betriebene Arbeitsweise angeschlossen hat. Neben manchen großen Fabrikanlagen, welche alle diese Verfahren gemeinsam betreiben, bestehen sehr viele kleine Anstalten, welche nur die eine oder andere galvanische Operation handwerksmäßig ausführen.

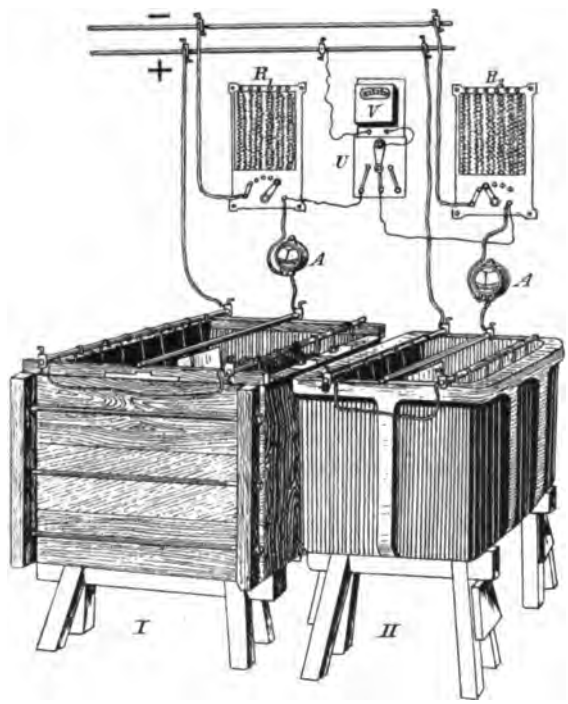


Fig. 66.

Die Galvanoplastik wurde von JAKOBY in Petersburg entdeckt, als er sah, daß das im Daniell-Element auf dem Kupferpol sich niederschlagende Kupfer auf das getreuste allen Unebenheiten der Elektrode sich anschmiegte. Im Jahre 1838 legte er der Petersburger Akademie die ersten galvanischen Nachbildungen von Medaillen vor. Seine Entdeckung wurde bald vervollkommnet, als 1840 MURRAY fand, daß man durch Graphitüberzüge jeden nichtleitenden Gegenstand mit einer leitenden, galvanisch mit Metall zu bekleidenden Oberfläche versehen kann, und als dann Wachs und Guttapercha diese Materialien wurden, mit denen man die Matrizen für die Galvanos meistens fertigte. In dieser Form hat sich die Galvanoplastik zu einem außerordentlich wichtigen Zweige aller Vervielfältigungstechnik und des graphischen Kunstgewerbes entwickelt.

Die allgemeine Arbeitsweise in Galvanostegie und Galvanoplastik besteht darin, daß die mit einem Metall zu überziehenden Gegenstände als Kathoden in eine Lösung dieses Metalles und gegenüber von möglichst reinen Anoden aus eben diesem Metalle eingehängt werden. Man arbeitet also mit löslichen Anoden, welche ebensoviel Metall der Lösung zuführen, als der Strom ihr an der Kathode entzieht, so daß,

[1]) W. SIEMENS, Lebenserinnerungen S. 25 u. ff.

theoretisch wenigstens, das Bad unverändert bleibt. Für die Aufnahme des Elektrolyten benutzt man allgemein rechteckige Wannen aus glasiertem Steingut oder innen mit Blei ausgeschlagene Holzwannen. Auf ihrem oberen Rande besitzen sie Vertiefungen, in welche quer über das Bad mehrere parallele starke Kupferstangen gelegt sind. Diese werden abwechselnd mit dem negativen bzw. positiven Pol der Stromquelle verbunden und dienen zum Anhängen der galvanisch mit Metall zu überziehenden Gegenstände bzw. der Anodenbleche. Sind mehrere Bäder vorhanden, so werden sie stets parallel geschaltet (Fig. 66), da anderenfalls, also bei Hintereinanderschaltung, der Betrieb eines Bades nicht unabhängig vom anderen betrieben würde, die Ausschaltung eines Bades auch diejenige anderer Bäder im Gefolge hätte, was oft unerwünscht oder sogar schädlich ist.

Die anzuwendenden Dynamomaschinen dürfen also für keine wesentlich höhere Spannung eingerichtet sein, als der Klemmenspannung eines Bades entspricht, bzw., bei Benutzung verschiedenartiger Bäder und der gleichen Stromquelle, der höchsten Klemmenspannung, welche eines derselben erfordert, und welche nicht über 3,5 Volt, vielfach darunter, liegt.

Im übrigen weisen, den verschiedenen Zwecken entsprechend, die Arbeitsweisen in Galvanostegie und Galvanoplastik mancherlei Unterschiede auf.

b) Galvanostegie.[1])

Bei der Galvanostegie wird, wie schon erwähnt, der Zweck verfolgt, einen Metallgegenstand mit einem anderen Metall in gleichmäßiger, glatter, fest haftender Schicht zu überziehen. Hierzu muß einerseits der zu behandelnde Metallgegenstand, andererseits die Natur des Elektrolyten und der Verlauf der Elektrolyse gewissen Bedingungen genügen.

Der galvanisch zu umkleidende Metallgegenstand muß zunächst eine möglichst glatte, rein metallische Oberfläche besitzen. Von Haus aus ist das niemals der Fall, sondern von den Operationen her, welche bei seiner Formung angewendet wurden, hat jeder Metallgegenstand Rauhigkeiten, oft auch eine Oxydschicht auf seiner Oberfläche. Zu deren Entfernung werden mechanische und chemische Mittel angewendet. Die ersteren bestehen darin, daß man die Gegenstände mit Drahtbürsten reinigt, oder sie einem Sandstrahlgebläse aussetzt, oder sie, wenn es sich um Bleche handelt, poliert. Bei allen diesen Behandlungen bekommen die gereinigten Metallgegenstände, und sei es schließlich nur durch Berührung mit den Händen, fettige Überzüge, welche durch Waschen mit Alkalilauge, Sodalösung oder mit Kalkbrei, unter Umständen auch mit Benzin, auf das sorgfältigste entfernt werden müssen, soll später ein gleichmäßiger, festhaftender Metallüberzug erhalten werden. Gegenstände aus Kupfer, Bronze oder Messing erhalten ihre Reinigung auf chemischem Wege, indem sie zunächst entfettet und dann gebeizt werden. Letzteres geschieht durch kurzes Eintauchen in eine sogenannte Vorbrenne (54prozentige, 0,5% Kochsalz enthaltende Salpetersäure, welcher 1% Ruß zugesetzt wird, um salpetrige Säure zu erzeugen) und darauf folgendes Eintauchen in sogenannte Gelbbrenne, d. h. eine Mischung von 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, 75 Teilen 62prozentiger Salpetersäure und 1 Teil Kochsalz. Man spült nach geschehener kurzer Einwirkung die Säure sehr gründlich ab und hängt die noch feuchten Waren sofort in die Bäder ein.

Hierbei ist Sorge zu tragen, daß die Waren auch alsbald unter Strom kommen, da ein irgend längeres stromloses Verweilen in den Bädern häufig die Waren durch die Einwirkung des Wassers mit einer ganz dünnen Oxydhaut umkleidet, welche dem Anhaften des später niederzuschlagenden Metalles hinderlich ist. Bei sehr unedlem Metall, wie z. B. Aluminium, tritt diese Erscheinung auch

[1]) E. Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, 1901, Halle bei W. Knapp.

bei aller Vorsicht so leicht ein, daß solche Metalle für galvanisches Überziehen mit anderen Metallen sehr wenig geeignet sind.[1]) In diesen Dingen liegt auch der Grund, daß man es z. B. bei der Vernickelung durchaus vermeiden muß, während der Erzeugung eines galvanischen Metallniederschlages den Strom zu unterbrechen: die nach der Unterbrechung abgeschiedenen Metallteile haften dann nur schlecht oder gar nicht auf dem vorher erzeugten Metallüberzuge.

Sind alle hier beschriebenen Vorsichtsmaßregeln auch sorgfältig innegehalten, so sind damit doch noch nicht alle Bedingungen für die Erzielung guter galvanischer Metallniederschläge erschöpft. Das gegenseitige Verhalten der Metalle bedingt noch mancherlei Rücksichtnahme.

Wird eine aus einem positiveren Metall M_1 bestehende Elektrode in die Lösung eines negativeren Metalles M_2 getaucht, so schlägt sich dieses, wie wir oben (S. 118) sahen, auf jenem nieder. Man benutzt diese Tatsache zum sogenannten Galvanisieren durch Eintauchen, indem man ein unedleres Metall in die Lösung eines edleren taucht oder mit einem wässerigen Brei eines Salzes des letzteren verreibt, und so einen dünnen Überzug dieses Metalles auf dem unedleren erzeugt. So einfach diese Vorgänge auf den ersten Blick erscheinen, so verlaufen sie doch oft nicht ohne erhebliche Komplikationen. Denn bei der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes muß, wie oben (S. 237) ausgeführt, der entstehende Metallniederschlag stets auch gewisse Mengen des fällenden Metalles enthalten, um auch mit den von diesem in die Lösung gehenden Ionen im Gleichgewicht zu bleiben. Oft genügen äußerst kleine in M_2 vorhandene Spuren von M_1, um in der Gleichung

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

dem Werte von P_1 zu entsprechen; dann verläuft die Erscheinung in der gedachten einfachen Weise.

Es ist nun eine wichtige Eigenschaft der Metalle, daß sie nicht nur im Schmelzfluß, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur sich miteinander legieren können. Gold und Blei z. B. vereinigen sich unter gegenseitiger Durchdringung ebenso wie Eisen und Nickel schon bei Berührung unter gelindem Druck auf das innigste miteinander, und bei dauerndem Druck kann nach Roberts-Austen Gold durch ein dickes Bleistück allmählich hindurchdiffundieren[2]); ein dünn mit Kupfer überzogenes Zinkstück wird nach einiger Zeit wieder weiß, indem das Kupfer in das Innere des Zinks dringt; ein zunächst verkupfertes und dann dünn mit grauem Zink überzogenes Platindrahtnetz nimmt bei 180° in kurzer Zeit die Farbe des Messings an.

Nun bilden aber (vgl. S. 209) viele Metalle untereinander Verbindungen, in denen das positivere Metall eine sehr viel geringere Lösungsspannung besitzt als im reinen Zustande. Solche Verbindungen können, wie oben schon erwähnt (S. 196 u. ff.), auch bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an der Kathode entstehen, und treten auch, wie F. Mylius und O. Fromm[3]) gezeigt haben, bei der Fällung eines Metalls durch ein anderes aus wässeriger Lösung auf, unter Umständen sogar in reiner, krystalliner Form. Bilden aber zwei Metalle solche Verbindungen, so wird obiger Gleichung nicht durch Spuren von M_1 genügt, sondern es können sehr erhebliche Mengen des fällenden Metalls im niedergeschlagenen Metall in Gestalt solcher Metallverbindungen vorhanden sein, bis ihr Lösungsdruck den Wert von P_1 in obiger Gleichung erreicht[1]).

[1]) Vorschläge, diesem Übelstand abzuhelfen, D. R. P. 65839, 72773. Vgl. ferner Chr. Göttig, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1824 (1894); Ch. Burgess u. C. Hambuechen, Electroch. Ind. 2, 85 (1904).

[2]) Proc. Roy. Soc. 1896, 283.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 633 (1894).

Dies tritt namentlich dann stark ein, wenn das niedergeschlagene Metall in feiner Verteilung abgeschieden wird. Tatsächlich überzieht sehr oft, wenn Verbindungen der Metalle untereinander entstehen, der aus den Lösungen einfacher Salze entstehende Metallniederschlag das fällende Metall nicht gleichförmig, wie es ohne Auftreten von Verbindungen, z. B. beim Eintauchen von Eisen in Kupfervitriol, geschieht, sondern erscheint als lockeres Pulver.

In Fällen, in denen dies eintritt, wie z. B. beim Eintauchen von Zink, Kadmium, Zinn in die Lösungen einfacher Salze von Kupfer oder Silber, können letztere auch nicht galvanisch auf ersteren festhaftend niedergeschlagen werden. Es besteht nun die Tatsache, daß man auch in solchen Fällen zum Ziel kommen kann, wenn man statt der einfachen Salze von M_1 und M_2 Komplexsalze von ihnen benutzt. So überzieht sich Zink in Lösungen von Kaliumkuprocyanid oder von Kaliumkupfertartrat von selbst mit glattem, rotem Kupfer und kann daher hier auch gut galvanisch verkupfert werden.

Die Möglichkeit der Entstehung von Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur bringt es nun andererseits mit sich, daß ein auf einem Metall galvanisch abgeschiedenes zweites Metall sich schon bei der Abscheidung mit jenem legieren kann. Das Eintreten solcher Legierung ist nun offenbar die Vorbedingung für das Festhaften galvanischer Niederschläge auf ihrer Unterlage[2]). Sie tritt keineswegs immer ein, z. B. haftet ein Nickelniederschlag schlecht auf Zink, Zinn oder Blei. Ein Metall aber, welches ein sehr ausgeprägtes Bestreben hat, sich mit anderen Metallen zu legieren, ist das Kupfer; es wird daher die genannte Schwierigkeit dadurch beseitigt, daß man das mit Nickel zu überziehende Metallstück zunächst galvanisch verkupfert oder vermessingt, natürlich dem oben Gesagten gemäß aus geeigneten Komplexsalzlösungen. Dieser Niederschlag haftet nun fest und hält dann auch das nachher auf ihm niedergeschlagene Nickel in inniger Verbindung mit der Grundlage. Auch in anderen Fällen, z. B. bei der Versilberung oder Vergoldung, macht man stets von dieser günstigen Eigenschaft des Kupfers Gebrauch.

Da die galvanischen Metallniederschläge glatt und dicht sein sollen, so darf man als Elektrolyten nur bei wenigen Metallen die Lösungen einfacher Salze benutzen, da diese zumeist einen zu grob kristallinen Beschlag geben, und muß zu Komplexsalzlösungen greifen. Als solche werden fast ausschließlich die Doppelcyanide technisch benutzt.

Um rasch zu arbeiten, wendet man tunlichst nicht zu niedrige Stromdichten an; diese sind aber mit Rücksicht auf die Schönheit des Metallniederschlages nicht beliebig zu steigern, sondern an bestimmte, durch Erfahrung festgestellte Grenzen gebunden. Da oft die Waren eine sehr unregelmäßige Gestalt haben, ist es nicht möglich, die an der Kathode herrschende Stromdichte zu bestimmen; man bezieht diese daher auf den Badquerschnitt oder auch auf die wirksame Fläche neuer Anoden. Die galvanisch zu überziehenden Gegenstände bringt man unter guter Ausnutzung des Badquerschnittes möglichst symmetrisch zwischen

[1]) Unter Umständen kann die Legierungsbildung zu Erscheinungen führen, welche den aus der Spannungsreihe zu ziehenden Folgerungen scheinbar zuwiderlaufen. So wird z. B. nicht nur Gold aus verdünnt salzsaurer Lösung durch Kadmium in Gestalt von $Au\,Cd_3$ gefällt, sondern Gold überzieht sich auch in Kadmiumsulfatlösung mit Kadmium, da sich alsbald $Au\,Cd_3$ bildet und hierin das Kadmium einen sehr kleinen Lösungsdruck besitzt. Man befördert den Vorgang dadurch, daß man das Goldblech mit Kadmiumdraht umwickelt, welcher das in Lösung gehende Gold alsbald wieder auf sich niederschlägt. und daß man die Lösung 100° warm hält, damit die Diffusion des Cd bzw. $Au\,Cd_3$ von der Oberfläche in das Innere des Goldes tunlichst beschleunigt wird. Ganz ähnlich verhalten sich Kupfer und Kadmium (F. M. RAOULT, Compt. rend. 76, 156 [1873]). Auch Zink fällt aus cyankalischer Lösung nicht nur Kupfer aus, sondern auch dieses überzieht sich in cyankalischer Zinklösung mit Zink, ja sogar in 100° warmer starker Zinksulfatlösung geschieht dies auf einem mit Zinkdraht umwickelten Kupferblech.

[2]) Vgl. F. HABER, Grundriß der technischen Elektrochemie (R. OLDENBURG, München und Leipzig 1898) S. 280. F. KAHLENBERG, Electroch. Ind. 1, 201 (1903).

zwei Anoden, mit ihren breitesten Seiten diesen zugewandt. Als Anoden dienen dicke, sehr reine Metallbleche von solcher Struktur, daß sie sich recht gleichförmig auflösen; um größere Hohlgefäße auch innen mit Metall zu überziehen, taucht man in sie eine stabförmige, bewegliche Hilfsanode ein.

Die Dicke des Metallniederschlages, welcher an hervorragenden Teilen des zu überziehenden Gegenstandes stärker, an tiefliegenden schwächer ausfällt, wechselt je nach dem Gebrauche des betreffenden Gegenstandes in weiten Grenzen, von wenigen tausendstel Millimetern starker Vernickelung billiger Spielzeuge bis zu 0,2 mm starker Versilberung von Eßbestecken, und demnach wechselt auch die Zeit, während welcher die Gegenstände im Bade verweilen. Das Gewicht niedergeschlagenen Edelmetalles findet man aus der nach Stromstärke und Elektrolysendauer sich ergebenden aufgewandten Strommenge. Ganz genau abgrenzen kann man es mit Hilfe der sogenannten metallometrischen Wage, wie sie namentlich durch ROSELEUR eingeführt ist. An Stelle der einen Schale sind an ihrem Wagebalken die Kathoden aufgehängt, auf der anderen Schale befindet sich das Gewicht, bis zu welchem man die Kathode zunehmen lassen will. Ist dies erreicht, so sinkt die Kathode herab und unterbricht zugleich den elektrolysierenden Strom.

Die fertig behandelten Waren werden nun aus dem Bade entfernt, gut abgespült, in heißes Wasser eingetaucht und dann mit warmen trockenen Sägespänen abgerieben, welche ihnen alle Feuchtigkeit entziehen.

Die galvanischen Niederschläge haben nun oft noch nicht das Aussehen, welches man wünscht: sie erscheinen, wie z. B. die Versilberung oder manche Vernickelung, matt statt glänzend und bedürfen daher schließlich noch der Politur.

Besondere Erwähnung verdient noch die Arbeitsweise, welche man zur Galvanisierung kleiner Massenartikel, z. B. von Nägeln, Schrauben und ähnlichem, anwendet. Sie werden zunächst zur Vorbereitung in einer rotierenden Trommel mit Sand gescheuert und dann ebenfalls in einer rotierenden Trommel galvanisiert. Diese hat eine durchlochte Außenwand aus nicht leitendem Material, welche an ihrer Innenseite eine Anzahl der Achse der Trommel parallel angebrachter und untereinander leitend verbundener und mittels eines Schleifkontaktes in Verbindung mit der Stromquelle stehender Kupferleisten trägt; zwischen diesen befindet sich die Ware. Die Anode umgibt die Achse.

Betreffs der Eigenschaften der galvanischen Niederschläge darf man nicht vergessen, daß es sich bei ihrer Entstehung um Aneinanderlagerung von Kriställchen handelt. Sind diese hierbei auch stets von großer Feinheit, so kann es doch niemals ausbleiben, daß der Metallniederschlag eine gewisse Porosität besitzt, die man durch Verstärkung des Niederschlages wohl vermindern, kaum aber ganz aufheben kann. Gelangt nun ein galvanisch mit fremdem Metall überzogenes Metallstück in Berührung mit irgend einer wässerigen Flüssigkeit, so dringt diese in die Poren ein, es bildet sich zwischen Beschlag und Grundlage ein galvanisches Element, in welchem das positivere Metall allmählich sich auflöst oder oxydiert. Insofern sich dieser Angriff zunächst nur an wenigen kleinen Stellen (bei dickeren galvanischen Überzügen wohl nur an Stellen, wo diese mechanisch verletzt wurden) betätigt, während die Hauptfläche des galvanisierten Metalles der zerstörenden Lösung noch ferngehalten wird, wirkt ein galvanischer Überzug eines edleren Metalles schützend auf ein unedleres. Allmählich freilich wird durch den erfolgten Angriff die Porosität da, wo sie Flüssigkeit bis auf das Grundmetall durchließ, immer stärker, und schließlich kann der galvanische Überzug nach weitgehender Bloßlegung des Grundmetalles das Gegenteil einer schützenden Wirkung ausüben; nur wenn der galvanische Überzug positiver ist als das überzogene Metall, z. B. bei verzinktem Eisen, wird auch dann dessen Oxydation verhindert, dafür aber oxydiert sich das überziehende Metall verhältnismäßig lebhaft. Von der Dicke und Gleichmäßigkeit eines galvanisch niedergeschlagenen negativeren Metalles wie von der Stärke des chemischen Angriffes

an den von Anfang an vorhandenen Poren wird es abhängen, wie lange der galvanische Überzug seinen chemischen Schutz betätigt. Da die Lebensdauer der galvanisch überzogenen Gegenstände immer eine beschränkte ist, kann der ihnen erteilte Schutz gegen die schwachen chemischen Einflüsse der Atmosphäre ein sehr wirksamer sein. Dagegen vermeidet man zweckmäßig überhaupt, durch galvanische Niederschläge Metalle vor stärkeren chemischen Angriffen zu schützen. So hat sich gezeigt, daß man heiße konzentrierte Schwefelsäure, welche Gold weniger angreift als Platin, doch nicht in galvanisch vergoldeten Konzentrationspfannen eindampfen darf; eine solche Vergoldung steigert nur den Angriff der Schwefelsäure, während ein aufgewalzter und daher völlig dichter Goldüberzug von gleicher Stärke den gewünschten Schutz gibt.

I. Vernickelung.[1])

Da das Nickel ein sehr hartes und politurfähiges Metall von silberähnlicher Farbe ist und den atmosphärischen Einflüssen gut widersteht, andererseits sehr leicht als glatter galvanischer Überzug erhalten wird, so benutzt man die galvanische Vernickelung sehr viel, um Eisen- oder Zinkwaren dauernd eine schön glänzende, Zinn- (Weißblech-), Blei- oder Britanniawaren eine blanke und harte Oberfläche zu erteilen, nachdem man zumeist (außer bei Eisen und Stahl) eine voraufgehende Verkupferung oder Vermessingung vorgenommen hat. Das Nickel scheidet sich aus seiner durch etwas Zitronensäure oder Borsäure ganz schwach sauer gehaltenen Sulfatlösung bei einer Stromdichte von zweckmäßig 0,003 bis 0,005 Amp/qcm als schön heller Beschlag ab. Ein sehr geeignetes Nickelbad bereitet man, wenn man einerseits 50 g kristallisiertes Nickelsulfat zu 0,5 Liter löst und andererseits 20 g Zitronensäure in Wasser löst, mit Natronlauge so weit neutralisiert, daß blaues Lackmuspapier noch eben rot wird, auf 0,5 Liter verdünnt und zur ersten Lösung hinzufügt. Das Bad beansprucht etwa 3 Volt Spannung. Ist die Lösung zu schwach sauer (daß sie Lackmuspapier nicht deutlich rötet), so wird der Nickelniederschlag unansehnlich dunkel, ist sie zu stark sauer (daß sie Kongopapier blau färbt), so erhält er in sehr erhöhtem Maße die Neigung aufzureißen und sich von der Unterlage abzurollen. Diese Neigung zum Abblättern besitzt freilich das aus kalter Sulfatlösung niedergeschlagene Nickel stets, betätigt sie unter normalen Verhältnissen aber erst, wenn seine Dicke 0,01 mm überschritten hat. Man kann daher stärkere Vernickelungen nach dem bisher beschriebenen Verfahren nicht erreichen, gelangt aber hierzu, wenn man etwa 70 bis 90° heiße neutrale oder schwach saure Nickelsulfatlösungen benutzt[2]). Wendet man diese außerdem erheblich konzentrierter an als das erst erwähnte Nickelbad, so daß sie 150 bis 350 g Nickelsulfat im Liter und daneben zweckmäßig noch Natriumsulfat enthalten, so kann man auch mit sehr viel größerer Stromdichte als dort, nämlich mit 0,02 bis 0,08 Amp/qcm zumal bei mäßiger Bewegung des Elektrolyten, z. B. 1 mm starke, schön glatte Nickelniederschläge in verhältnismäßig kurzer Zeit erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man etwa ähnlich stark vernickeln, durch Benutzung einer Lösung von äthylschwefelsaurem Nickel[3]). Das Bad bereitet man, indem man 50 g konzentrierte Schwefelsäure und 25 g Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Gleichgewicht

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5SO_4H + H_2O$$

sich herstellt. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann unter möglichstem Vermeiden

[1]) Über Einrichtung größerer Vernickelungsanlagen s. W. PFANNHAUSER, Metallurgie 1, 316 (1904).

[2]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 160 (1897).

[3]) G. LANGBEIN, D. R. P. 134736 (1901).

einer Erwärmung mit Wasser verdünnt; drei Viertel von ihr werden mit Nickelhydrat oder -karbonat und ein Viertel mit Magnesia neutralisiert bis ein Tropfen auf Kongopapier noch eben einen blauen Ring gibt, und dann das Ganze zu 1 Liter aufgefüllt. Das Bad arbeitet gut bei Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp/qcm, allerdings mit verhältnismäßig niederer Stromausbeute. Der Grund dieser Erscheinungen, wie überhaupt der des Abblätterns des Nickels, ist noch nicht sicher erkannt[1]).

Da bei der Vernickelung an der Kathode stets eine geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, so daß die Stromausbeute an Nickel nicht unerheblich unter der theoretischen liegt, so würde der Elektrolyt allmählich seine saure Reaktion verlieren. Er muß daher durch geeignete Vorkehrungen bei richtiger Säuerung erhalten werden. Am einfachsten hilft hierzu das Verhalten von Nickelanoden. Diese gehen nämlich meist so langsam in Lösung, daß an ihnen das Potential bis zu einem für geringe Sauerstoffentwicklung, also zur Bildung freier Säure geeigneten Werte ansteigt[2]). Dieses, die verhältnismäßig hohe Badspannung bei der Vernickelung veranlassende Verhalten der Anoden ist verschieden je nach ihrer mechanischen Beschaffenheit (vgl. S. 207), insofern gewalzte Anoden sich viel langsamer lösen als gegossene, nicht zu schnell abgekühlte Anoden. Indem man nun eine gewisse Anzahl von Anoden anwendet, und zwar teils gewalzte, teils gegossene, kann man deren Mengenverhältnis so treffen, daß die sich lösende Nickelmenge genau der niedergeschlagenen gleich ist, also auch die $H^{\cdot}$-Konzentration des Bades konstant bleibt. Natürlich kann man die letztere auch unmittelbar durch vorsichtigen Säurezusatz erforderlichenfalls regeln. Die Lösungsgeschwindigkeit des Nickels wird natürlich auch von der Natur der Anionen abhängen, und es werden daher je nach dem benutzten Elektrolyten verschiedene Maßnahmen für die Konstanthaltung der Säuerung des Bades erforderlich sein.

II. Verkupferung und Vermessingung.

Diese Operationen werden nur selten ihrer selbst wegen vorgenommen, sondern sind aus den oben erwähnten Gründen meistens nur Zwischenoperationen bei den anderen galvanischen Operationen. Stets werden dabei Cyankalibäder angewandt. Da man zu ihrer Herstellung von Salzen des zweiwertigen Kupfers ausgeht, diese aber mit Cyankali Kuprocyanid unter Entbindung von Cyangas geben, so setzt man, um das Entweichen des Cyans zu verhindern, dem zur Umwandlung dienenden Cyankali schwefligsaures Natron und Soda zu; das erstere soll seinerseits schon Kupri- zu Kuprosalz reduzieren:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,Na_2SO_3 \rightleftarrows 2\,CuSO_3 + 4\,Na(C_2H_3O_2) \quad ;$$

$$2\,CuSO_3 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Cu_2SO_3 + Na_2SO_4 + H_2SO_3 \quad ;$$

die Soda dagegen soll die hierbei frei werdende Säure neutralisieren.

Ein zur Verkupferung geeignetes Bad gewinnt man z. B., wenn man einerseits 20 g Kupferacetat, andererseits 20 g Cyankali, 25 g kristallisiertes Natriumsulfit und 17 g kristallisierte Soda in je 500 ccm Wasser löst und die erste Lösung zur zweiten setzt. Man arbeitet bei einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm mit 3 Volt Badspannung. Dient das Verkupfern als Vorbereitung für die Vernickelung, so genügt es, dasselbe nur 20 bis 30 Minuten lang durchzuführen.

Heller als auf verkupferter fallen Nickelniederschläge auf vermessingter Grundlage aus, und man stellt daher sehr oft eine solche her. Die Möglichkeit der Vermessingung beruht darauf, daß die Potentiale von Zink und Kupfer in

[1]) Vgl. W. Mc. A. Johnson, Electroch. Ind. 1, 212 u. 323 (1903); D. H. Browne, ebenda 1, 348 (1903).

[2]) Vgl. auch O. W. Brown, Electroch. Ind. 1, 487 (1903). S. a. Zeitschr. Elektroch. 10, 34 (1904); ferner Ch. Burgess und C. Hambüchen, Elektroch. Ind. 1, 347 (1903).

Cyankalilösung einander verhältnismäßig nahe liegen (s. S. 167), wenn in der Lösung ein Überschuß an freiem Cyankali neben den Salzen $KCuCy_2$ bzw. K_2ZnCy_4 vorhanden ist, und daß bei kathodischer Polarisierung das zur Kupferabscheidung aus solchen Lösungen erforderliche Kathodenpotential mit der Stromdichte schneller ansteigt als dasjenige der Zinkabscheidung (vgl. S. 173). Das letztere liegt freilich immer noch nicht unerheblich höher als das bei gleicher Stromdichte und gleichem Cyankaliüberschuß zur Abscheidung reinen Kupfers erforderliche Potential, aber diesem doch nahe genug, daß das Kupfer durch seine große Neigung, sich mit Zink zu legieren, depolarisierend auf die Zinkabscheiung zu wirken vermag, so daß aus einer gleichzeitig Kupfer und Zink enthaltenden Cyankalilösung beide Metalle gemeinsam etwa bei den zur Kupferabscheidung erforderlichen Potentialen niedergeschlagen werden [1]).

Bei zu kleiner Stromdichte (0,001 Amp/qcm) ist die Entfernung der beiden gedachten Kathodenpotentiale noch so groß, daß nur kleine Mengen Zink in das kathodisch niedergeschlagene Kupfer übergehen; bei 0,003 Amp/qcm aber entsteht ein messinggelber Beschlag, welcher etwa 80 % *Cu* enthält, wenn in der Lösung Kupfer und Zink zu gleichen Atomzahlen vorhanden sind. Steigerung der Stromdichte ändert an der Zusammensetzung des Messings wenig, dagegen nimmt der Niederschlag dann eine grünliche bis leuchtend moosgrüne Farbe an. Die Stromausbeute aber, mit welcher der Niederschlag entsteht, nimmt mit steigender Stromdichte ab, indem immer reichlichere Wasserstoffentwicklung an der Kathode erfolgt, weil die zur Kupfer- oder Zinkabscheidung aus cyankalischer Lösung bei etwas höherer Stromdichte erforderliche Arbeit eine so große wird, daß die zur Wasserstoffentwicklung aus Cyankalilösung auch bei höherer Stromdichte notwendige Arbeit den geringeren Betrag erhält. Im gleichen Sinne wirkt ein Cyankaliüberschuß vermindernd auf die Stromausbeute, während bei zu kleinem Cyankaligehalt der Lösung das zur Kupferabscheidung erforderliche Kathodenpotential noch zu tief liegt, und daher die Kupferabscheidung an der Kathode zu stark überwiegt; auch überzieht sich bei zu kleinem Cyankaligehalt des Elektrolyten die Anode leicht mit weißen Beschlägen der freien Cyanide. Die galvanische Vermessingung erfordert also zu ihrer Durchführung die Innehaltung verhältnismäßig eng umschriebener Bedingungen. Ein gut bewährtes Messingbad erhält man, wenn man 12,5 g kristallisiertes Kupferacetat und 16,2 g Zinkacetat in 500 ccm Wasser löst und diese Lösung in eine solche von 35 g Cyankali, 25 g Na_2SO_3, 7 H_2O und 10 g Na_2CO_3 in 500 ccm einträgt. Dieses Bad enthält in 1 Liter 0,063 Grammatom Kupfer, 0,068 Grammatom Zink und 0,14 Mol KCN über die Salze $KCuCy_2$ und K_2ZnCy_4 hinaus. Die günstigste Stromdichte beträgt hierfür 0,003 bis 0,005 Amp/qcm. Da der erhaltene messinggelbe Metallbeschlag relativ mehr Kupfer und weniger Zink enthält als die Lösung, so ist eine zeitweise Korrektur der Lösung erforderlich bzw. die richtige Wahl der Anodenzusammensetzung zu treffen, da die Anode hier sich als Ganzes auflöst.

III. Versilberung.

Die große Leichtigkeit, mit welcher die galvanische Versilberung ausführbar ist, hat sie zum ältesten und einem der verbreitetsten Zweige der Galvanostegie gemacht. Ein gutes Silberbad wird erhalten, indem man 25 g gefälltes, reines Cyansilber mit Hilfe einer Lösung von 25 g Cyankali in 300 bis 500 ccm Wasser auflöst und diese zu 1 Liter verdünnt. Man arbeitet mit Anoden aus Feinsilberblech und einer Stromdichte von 0,001 bis 0,0045 Amp/qcm und etwa 1 Volt Badspannung. Man versilbert stets nur Kupfer bzw. seine Legierungen oder zuvor verkupferte Waren, welche man noch, des besseren Haftens des Silberniederschlags wegen, durch kurzes Eintauchen in eine Lösung von 20 bis 25 g Kalium-

[1]) Nach Versuchen von F. Spitzer (Dresdener Laborat.).

quecksilbercyanid und 25 g Cyankali in 1 Liter Wasser „verquickt". An der Kathode scheidet sich das Silber als milchweißer Niederschlag ab, welcher noch der Politur bedarf. Soll eine stärkere Versilberung erzielt werden, so tut man der Gleichmäßigkeit des Niederschlags wegen gut, den Elektrolyten schwach zu bewegen, am besten, indem die Kathodenaufhängungen durch eine einfache Exzentervorrichtung an der einen Seite des Bades von Zeit zu Zeit gehoben und gesenkt werden. Im Laufe längeren Gebrauchs ändert das Silberbad (wie übrigens auch andere Cyanidbäder) seine Zusammensetzung, indem dauernd kleine Mengen der Kathodenmaterialien von ihm gelöst werden, ferner die Lösung des Cyankalis teils sich von selbst, teils durch die Kohlensäure der Luft, teils durch geringe Nebenwirkungen des Stromes zersetzt, wobei hauptsächlich Kaliumkarbonat neben Oxalat, Acetat und Ammoniak entstehen[1]). Diese Nebenvorgänge sowie der Umstand, daß Luftsauerstoff stets die Wiederauflösung kleiner Anteile des kathodischen Silbers in Cyankalilösung veranlaßt[2]), wirken dahin, daß die Stromausbeute bei der Versilberung unterhalb der theoretischen, bei etwa 98,5 bis 99,5 %, liegt[3]). Immerhin können die Silberbäder stets viele Monate lang, oft sogar Jahre, im Betriebe bleiben. Schließlich aber ist ihre Zusammensetzung so stark verändert, daß es sich empfiehlt, sie durch neue Lösungen zu ersetzen. Aus den verbrauchten gewinnt man dann das in ihnen noch vorhandene Silber, am besten durch Fällen mit Zinkstaub, zurück.

IV. Vergoldung.

Bei der Vergoldung bedient man sich wiederum der Lösungen des komplexen Salzes mit Cyankali, von $KAuCy_2$. Man stellt sie sich frei von Chlorid her, indem man die Lösung der kristallisierten Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, mit Ammoniak fällt und das dabei erhaltene Knallgold gut auswäscht, feucht in Cyankali auflöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kocht. Es wird aber auch empfohlen, unmittelbar Goldchlorwasserstoffsäure mit Cyankalilösung zu versetzen und durch halbstündiges Kochen die frei gewordene Blausäure zu verjagen. Man unterscheidet, je nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 70 bis 75° arbeitet, Kalt- und Heißvergoldung. Die erstere ist in der Apparatur einfacher, wird daher stets bei größeren Gegenständen vorgenommen, erfordert aber für schöne Vergoldung stärkere Goldlösung als die für kleinere Gegenstände stets bevorzugte Heißvergoldung. Im ersten Falle braucht man für 1 Liter des Bades 3,5 g Feingold, welches man in Knallgold überführt, und 10 bis 15 g Cyankali; im letzteren 1 g Gold und 5 g Cyankali; die Stromdichte beträgt 0,0015 bzw. 0,0010 Amp/qcm, die Badspannung gegenüber Feingoldanoden[4]) 1,3 bis 1,2 bzw. 1,0 Volt. Die Heißvergoldung wird vorgenommen in Wannen aus emailliertem Eisenblech, auch wohl in geräumigen Porzellantöpfen, welche durch ein Wasserbad geheizt werden. Man vergoldet stets nur kupferne oder vorher verkupferte Waren; bei richtigem Arbeiten muß sich das Gold auf ihnen ohne Wasserstoffentwicklung als matter Beschlag fest abscheiden, welcher beim Polieren die sattgelbe Farbe reinen Goldes annimmt. Ist infolge zu geringen Goldgehaltes oder zu hoher Stromdichte Wasserstoffentwicklung an der Kathode aufgetreten, so fällt braunes, lockeres

[1]) E. Jordis und W. Stramer, Zeitschr. Elektroch. 9, 572 (1903).

[2]) P. Farup, Zeitschr. Elektroch. 8, 569 (1902).

[3]) G. Langbein, Zeitschr. Elektroch. 9, 979 (1903). Die entgegenstehende Angabe von W. Pfannhauser (Zeitschr. Elektroch. 10, 68 (1904), daß die theoretische Stromausbeute erreicht wird, ist nicht einwandfrei, da diese von ihm mit Hilfe des Kupfercoulometers ermittelt wurde ohne Berücksichtigung der hier nicht außer Betracht zu lassenden Fehler dieses Instruments.

[4]) Bei der nur gelegentlich vorkommenden Vergoldung großer Stücke, Turmknöpfe usf. nimmt man, um nicht teure große Goldanoden vorrätig halten zu müssen, unlösliche Anoden, als welche Platten aus Acheson-Graphit wohl am zweckmäßigsten wären.

Gold an der Kathode aus; bei zu hohem Cyankaligehalt des Bades wird die Vergoldung zu hell. Ein geringer Silbergehalt des Bades gibt der Vergoldung einen grünlichen, ein Kupfergehalt einen rötlichen Ton. Auch hier ändert sich das Bad ähnlich, wie es beim Silber der Fall ist, doch kommt hinzu, daß die Auflösung der Anoden nicht mit der theoretischen Stromausbeute erfolgt, von Zeit zu Zeit also der Goldgehalt zu ergänzen ist[1]).

V. Verzinkung.

Das Zink ist zwar ein sehr unedles Metall, allein gerade dadurch besitzt es, wie oben schon erwähnt, die Fähigkeit, Eisen vor dem Rosten zu schützen. Denn wenn Zink und Eisen sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit berühren, so ist in dem hierbei entstehenden galvanischen Element das Zink die Lösungselektrode, welche sich oxydiert, während am Eisen der Wasserstoff auftritt und dadurch dieses vor der Oxydation schützt. Deshalb hat man schon seit lange eiserne Gegenstände verzinkt, indem man sie durch geschmolzenes Zink zog. Dabei verschmieren freilich leicht feinere Profile der Gegenstände, andererseits löst sich stets Eisen im Zink und kristallisiert mit reichlichen Mengen Kristallzink als Hartzink aus, dessen billige Wiederaufarbeitung auf reines Zink nicht leicht ist. Unter solchen Umständen hat seit etwa 1890 die galvanische Verzinkung von eisernen Gegenständen immer mehr an Umfang gewonnen und sich schon Anwendung auch auf große Konstruktionsteile verschafft.

Als Zinkbad benutzt man eine ganz schwach saure Zinksulfatlösung, z. B. eine solche, welche 200 g eines von Fremdmetallen, zumal von Eisen, freien Zinkvitriols, 40 g Glaubersalz, 10 g Zinkchlorid und 0,5 g Borsäure im Liter enthält; aus ihr kann man bei Stromdichten von 0,005 bis 0,02 Amp/qcm bei 18 bis 50° sehr schön hellgraue, dichte Zinkniederschläge bis zu 0,05 mm Dicke leicht erhalten. Da die Zinkanoden sich ganz glatt auflösen, an der Kathode aber stets eine kleine Wasserstoffentwicklung stattfindet, so verliert das Bad allmählich seine saure Reaktion und wird basisch. Dadurch entsteht die Gefahr, daß der Zinkniederschlag nicht mehr dicht sondern schwammig wird (vgl. S. 290 u. 291). Man hat daher durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure dafür zu sorgen, daß der Elektrolyt immer sauer genug ist, um Kongopapier schwach blau zu färben. Ferner tut man zur Verhütung der Schwammbildung gut, den Elektrolyten in dauernder, mäßiger Bewegung zu halten. Die Lösung hat einen ziemlich beträchtlichen Widerstand; der Strom sucht daher in ihr den kürzesten Weg auf und strebt, das Zink besonders an den hervorragenden Teilen der Kathode niederzuschlagen. Um dies zu verhindern, verkleinert man bei stark profilierten Gegenständen den Elektrolytwiderstand durch Erwärmen des Bades auf 40 bis 45° uud gestaltet die Anoden so, daß ihre Oberfläche der Gestalt der Kathoden tunlichst folgt.

Zur Verzinkung von blankem Eisendraht wird dieser, nachdem er durch Natronlauge, dann durch mehrere mit Kalkbrei gespeiste Filzwalzen und unter einer Brause fortgelaufen ist, als Kathode zwischen zwei horizontalen Zinkanoden hin durch das Bad und dann durch heißes Wasser gezogen, um alsbald auf einer Trommel aufgewunden zu werden.

Bezüglich anderer selten gebrauchter galvanostegischer Arbeitsweisen, wie Verplatinierung, Verzinnung u. a., sei auf die angeführte Spezialliteratur verwiesen.

---

[1]) Eine ganz andere Art der Verwendung des elektrischen Stromes zum Zwecke der Vergoldung beruht darauf, daß Goldelektroden im hohen Vakuum unter Wirkung starker Spannungen zerstäuben. Bringt man zwischen sie irgend welche nicht leitenden Gegenstände in das Vakuum, deren Oberfläche hier auch nicht leitend zu sein braucht, so schlägt sich der Goldstaub als glänzender, sehr gleichmäßiger und gut haftender Überzug auf ihnen nieder.

c) Galvanoplastik.

In der Galvanoplastik bezweckt man, wie oben schon kurz angedeutet wurde, durch ein galvanisch niedergeschlagenes Metall einen genauen und haltbaren Abdruck von Form und Oberfläche der angewandten Kathode herzustellen. Als Kathoden benutzt man Abgüsse der galvanisch wiederzugebenden Oberflächen, macht diese durch Graphitüberzüge oberflächlich leitend und scheidet auf ihnen so lange Metall ab, bis der Metallniederschlag stark genug ist, um leicht ohne Verbiegung von der Unterlage entfernt zu werden. Man erzeugt hierbei fast ausschließlich Kupferniederschläge aus Kupfersulfatbädern unter Anwendung reiner Kupferanoden.

Bei der in ihrem Verlaufe scheinbar so einfachen Elektrolyse des Kupfersulfats zwischen Kupferelektroden treten mannigfach verwickelte Nebenerscheinungen auf, deren Berücksichtigung nicht nur für die Galvanoplastik sondern auch sowohl für die später zu behandelnde elektrolytische Kupferraffination als auch für die früher beschriebene Handhabung des Kupfercoulometers von großer Wichtigkeit ist. Es soll daher an dieser Stelle zunächst die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen[1]) genauer erörtert werden.

Bei Besprechung der anodischen Auflösung von Kupfer wurde oben schon (S. 215) hervorgehoben, daß bei Berührung von Kupfer mit Kupri-Ionen, also z. B. mit einer Kuprisulfatlösung, das Kupfer von selbst Kuproionen bildet, bis ein Gleichgewicht

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

erreicht ist. In diesem Gleichgewicht muß $\frac{(c_{Cu^{\cdot}})^2}{c_{Cu^{\cdot\cdot}}} = \text{konst.}$ sein. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Konstante, d. h. auch die im Gleichgewicht mögliche Konzentration des Kuprosulfats, nur klein (1 Liter $^1/_1$-n-saurer, $^2/_1$-n-Kupfersulfatlösung enthält bei 25° $3{,}4 \times 10^{-4}$ Grammatome Kupfer als Kuprosulfat), bei erhöhter Temperatur aber steigt sie beträchtlich an.

Dieses Gleichgewicht muß nun auch an einer Kathode auftreten, an welcher aus Kuprisulfat Kupfer niedergeschlagen werden soll. Dieser Vorgang, also

$$1.\quad Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu \quad ,$$

kann nicht stattfinden, bevor an der Kathode das Potential des Kupfers gegen die vorliegende Sulfatlösung erreicht ist. Würde die Kathode aus Kupfer bestehen, so fände an ihr, sobald sie in die Kuprisulfatlösung getaucht würde, auch ohne Strom, von selbst der Vorgang der Kuprosulfatbildung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes statt. Dieser Vorgang kann auch elektrochemisch, etwa an einer Platinkathode, stattfinden. Wie im Kapitel über elektrolytische Reduktion noch näher auszuführen sein wird, kann ein höherwertiges Kation an der Kathode zu einem niedrigerwertigen reduziert werden. Im vorliegenden Falle kann ein solcher Vorgang am einfachsten durch die Gleichung

$$2.\quad Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$$

wiedergegeben werden.

Vorgang 2 ist die Umkehrung des früher im Hinblick auf das Verhalten des Kupfers bei anodischer Polarisierung erörterten Vorganges $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, während Vorgang 1 die kathodische Umkehrung von $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ist. Es wurde dargelegt, daß, solange die dem Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \leftrightarrows 2\,Cu^{\cdot}$ entsprechende $Cu^{\cdot}$-Konzentration noch nicht erreicht ist, der Vorgang $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ die stärkere anodische Polarisierung erfordert als Vorgang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$. Die Umkehrung des ersteren Vorganges: $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$ verlangt also an der Kathode, solange das genannte Gleichgewicht hier noch nicht erreicht ist, die geringste kathodische Polarisierung, analog wie von mehreren Metallen das an der Anode am schwersten lösliche an der Kathode am leichtesen niedergeschlagen wird.

Tatsächlich geht durch eine in reine Kuprisulfatlösung tauchende Platinkathode Strom schon hindurch, wenn sie auf ein etwa 0,1 Volt unter dem Kupferpotential liegendes Potential polarisiert ist[1]), und hierbei bildet der Strom nichts als Kuprosulfat in der Lösung[2]).

Freilich sollte der Stromdurchgang bei so niederem Potential bald aufhören, bzw. bei dauerndem Strom das Kathodenpotential auf das Eigenpotential des Kupfers, wie es für Vorgang 1 mindestens erforderlich ist, steigen, da die sehr kleine für das Gleichgewicht doch zur Sättigung der Kuprisulfatlösung erforderliche Kuprosulfatmenge auch bei geringer Stromstärke bald für den ganzen Elektrolyten geliefert wäre. Es gibt nun aber zwei chemische Vorgänge, welche die in der Lösung entstandenen Mengen Kuprosulfat immer zu vermindern streben, ihre kathodische Nachbildung also erleichtern. Der eine besteht in der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Kuprosulfats:

$$3.\quad Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4 \quad .$$

Zufolge derselben entstehen auf der Kathode, an welcher das Kuprosulfat erzeugt wird, in neutraler Lösung prächtig glänzende dunkelrote Kriställchen von Kupferoxydul. Der andere Vorgang beruht auf der hohen Oxydierbarkeit des Kuprosulfats, welches schon mit Luftsauerstoff leicht reagiert:

$$4.\quad Cu_2SO_4 + O + H_2SO_4 \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O \quad .$$

Dieser Vorgang verbraucht Schwefelsäure und liefert Kuprisulfat; in ersterer Hinsicht unterstützt er Vorgang 3, welcher nach dem Massengesetz durch Anwachsen der freien Schwefelsäure beeinträchtigt wird.

Würden Vorgang 3 und 4 mit großer Geschwindigkeit verlaufen, so könnte der unterhalb des Kupferpotentials sich abspielende Elektrodenvorgang einen erheblichen Umfang annehmen. Tatsächlich ist dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall, hier passieren nur äußerst kleine Ströme dauernd unterhalb des Kupferpotentials eine Platinkathode. Bei höherer Temperatur dagegen wird einerseits die im Gleichgewicht mögliche $Cu^{\cdot}$-Konzentration größer, anderseits aber wird das Gleichgewicht jeder endothermen Hydrolyse, also auch für den Vorgang 3, durch Erhitzung zu ungunsten des Salzes verschoben, und die Geschwindigkeit von 4 wird durch höhere Temperatur erheblich gesteigert. Dadurch bleibt z. B. in 90° warmer neutraler 4- bis 4,5-n-$CuSO_4$-Lösung noch bei $D_K = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm das Kathodenpotential ein wenig unter dem Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten, während der Strom reichlich reines Kupferoxydul auf der Kathode niederschlägt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Vorgang 3 und 4 die $Cu^{\cdot}$-Konzentration unter die im Gleichgewicht mit dem an der Kathode bestehenden Werte von $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ vermindern, bestimmt die Stromstärke, mit welcher Vorgang 2 jene Konzentration zu ergänzen hat. Solange das Kathodenpotential nur ganz niedrige Beträge der Stromstärke zuläßt, findet an der Kathode Vorgang 2 allein statt. Durch ihn wird $Cu^{\cdot\cdot}$ verbraucht, vermindert sich also $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ an der Kathode unter den im übrigen Elektrolyten herrschenden Wert. Dadurch steigt bei konstanter Stromstärke das Kathodenpotential und wird auch der ausschließliche, in neutraler Lösung zur Abscheidung von reinem Cu_2O führende Verlauf von Vorgang 2 an einer Platinkathode noch möglich bei einem Kathodenpotential, welches über dem im Ruhezustand gemessenen Eigenpotential des Kupfers gegen den Elektrolyten liegt. Ist der Elektrolyt eine 4,5-n-$CuSO_4$-Lösung, so kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, noch bei $D_K = 5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm bei 90° nichts als Cu_2O erhalten werden, obgleich dabei das Kathodenpotential 16 bis 33 Millivolt

[1]) E. Bose, Zeitschr. Elektroch. 5, 163 (1898); M. E. Heiberg, ebenda 9, 137 (1903); F. Abel, ebenda 9, 268 (1903).

[2]) F. Foerster und G. Coffetti, Zeitschr. Elektroch. 10, 736 (1904).

positiver ist als das Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten. In 2-n-$CuSO_4$-Lösung ergab sich diese Grenze für gewöhnliche Temperatur bei etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, für 100^0 bei $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm[1]).

Je höher aber die Stromdichte gesteigert wird, um so geringer ist die an der Kathode damit verträgliche $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, um so weniger $Cu^{\cdot}$ kann hier existieren, und um so weniger bleibt den Vorgängen 3 und 4 Zeit, das von der Kathode in den Elektrolyten gelangte $Cu^{\cdot}$ so vollständig zu beseitigen, daß dort das Gleichgewicht nicht erreicht würde. Dieses wird vielmehr nun an der Kathode erreicht, und jetzt erst erfolgt Kupferabscheidung durch Vorgang 1.

Würde das einmal an der Kathode erreichte Gleichgewicht durch nichts gestört, so würden nunmehr die Erscheinungen an der Kathode so vor sich gehen, als ob Vorgang 1 allein stattfindet. Denn die durch ihn in jedem Augenblick abgeschiedene $Cu^{\cdot\cdot}$-Menge würde, wenn der der Stromdichte entsprechende stationäre Konzentrationszustand an der Kathode eingetreten ist, in der gleichen Zeit durch Wanderung und Diffusion ersetzt, das Gleichgewicht bliebe also durch den Verlauf von Vorgang 1 unbeeinflußt. Auch wenn nun aus irgend einem Grunde mehr $Cu^{\cdot}$ an der Kathode aufträte, als dem Gleichgewicht entspräche, so würde dies von selbst nach $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ zu verschwinden streben. $Cu^{\cdot}$ kann aber auch durch den elektrochemischen Vorgang

$$5.\quad Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu$$

beseitigt werden, denn dieser muß so lange leichter verlaufen als Vorgang 1, als $Cu^{\cdot}$ in größerer als der Gleichgewichtskonzentration vorhanden ist. Im Gleichgewicht werden die Vorgänge 1, 2 und 5 alle gleich leicht vonstatten gehen und werden dabei in solchen Mengen sich abspielen, daß das dem herrschenden Kathodenpotential entsprechende Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ aufrecht erhalten bleibt. In der Gesamtwirkung ist das offenbar dasselbe, als wenn nur Vorgang 1 verliefe, da zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes Vorgang 2 und 5 in ganz gleichem Umfange sich abspielen müssen.

Das letztere trifft aber nur unter der Voraussetzung zu, daß kein Vorgang außer 5 auf Verminderung der $Cu^{\cdot}$ hinarbeitet. Da nun aber Vorgang 3 und 4 in dieser Richtung wirken, wird in Wirklichkeit stets Vorgang 2 einen etwas größeren Umfang annehmen als Vorgang 5, und der ausschließliche Verlauf von Vorgang 1 wird nur ein Idealfall für die Kupfersulfatelektrolyse an der Kathode sein. Man wird, wie aus dem Voraufgehenden folgt, diesem Grenzfall um so näher kommen,

a) je höher die Stromdichte,
b) je geringer die Kupfersulfatkonzentration im Elektrolyten,
c) je niedriger die Temperatur ist,
d) wenn der Elektrolyt sauer, und
e) wenn er von der Luft abgeschlossen ist.

Durch Bedingung a) bis c) wird die für Vorgang 3 und 4 in Frage kommende Konzentration des Kuprosulfats auf ein Minimum gebracht, Bedingung c) ist ja auch sonst ungünstig für Vorgang 3 und 4, d) schließt 3, e) auch 4 ganz aus.

Verläuft nun Vorgang 2 neben 1 in einem zu großen Umfange in neutraler Lösung, so scheidet sich neben Kupfer auf der Kathode Oxydul aus. Dadurch wird, weil die Strommenge, welche $1\,Cu^{\cdot\cdot}$ entlädt, auch $1\,Cu_2O$ zu erzeugen vermag, das Gewicht des Kathodenniederschlages höher, als wenn die gleiche Strommenge nur Kupfer erzeugte. Andererseits ist dessen Struktur infolge des eingelagerten Oxyduls keine gleichmäßige, sondern der Metallniederschlag bildet unzusammenhängende, felder- oder reihenweise angeordnete Anwüchse auf der Kathode. Man wird daher weder im Kupfercoulometer noch bei irgend einer technischen Kupferabscheidung mit neutralen Sulfatlösungen arbeiten dürfen.

[1]) F. Foerster und O. Seidel, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 106 (1897).

Dafür spricht auch schon der Umstand, daß eine solche nur schlecht leitet, während durch Zusatz von Schwefelsäure ihr ein sehr viel besseres Leitvermögen erteilt werden kann.

Damit durch Säurezusatz die Entstehung des Kupferoxyduls ausgeschlossen wird, darf er kein allzu geringer sein. Eine $^2/_1$-n-$CuSO_4$-Lösung muß hierfür durch freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 0,01-normal, bei 100° 0,1-normal sein, anderenfalls erfolgt immer noch eine schwache Oxydulbildung. Meist macht man, der besseren Leitfähigkeit zuliebe, eine stärkere Kupfersulfatlösung 0,5 bis 1,0-normal in bezug auf freie Säure (2,5 bis 5% freie Schwefelsäure). In solcher Lösung bedeutet ein zu starkes Hervortreten von Vorgang 2, welcher ja an sich auf der Kathode nichts niederschlägt, eine Verminderung der nach Vorgang 1 zu erwartenden Stromausbeute. Diese beträgt in $^2/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-n-H_2SO-Lösung[1]):

bei gewöhnlicher Temperatur			bei 100°		
für $D_K = 3 \cdot 10^{-5}$	Amp/qcm	80%	für $D_K = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Amp/qcm	3%
„ $1 \cdot 10^{-4}$	„	90%	„ $3{,}7 \cdot 10^{-3}$	„	60%
			„ $1{,}2 \cdot 10^{-2}$	„	83%

Um in einem Kupfercoulometer, welches man ja bei gewöhnlicher Temperatur benutzt und mit $^1/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-nH_2SO_4-Lösung beschickt (S. 41), der theoretischen Stromausbeute nahekommende Kupfermengen niederzuschlagen, arbeitet man, wie die Erfahrung gelehrt hat, zweckmäßig mit einer Stromdichte nicht unter $4 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm, und tut gut, womöglich eine höhere, $D_K = 1$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Amp/qcm, anzuwenden. Noch weiter herauf zu gehen empfiehlt sich nicht, weil dann in geringem, für das Auge zwar nicht unmittelbar wahrnehmbarem Maße, Entladung von $H^{\cdot}$ stattfindet[2]). Auch beginnt dann die Gefahr einzutreten, daß das Kupfer, statt fest haftend, schwammig auf der Kathode abgeschieden wird. Zumal bei länger fortgesetzten Messungen kleiner Strommengen, also bei sehr kleinen Stromstärken, macht sich auch jetzt noch Vorgang 4 störend bemerkbar. Man arbeitet dann zweckmäßig im geschlossenen Gefäß in einer Wasserstoffatmosphäre und mit einer sehr verdünnten sauren Kupfersulfatlösung. Einfacher und in der Wirkung fast gleichwertig hiermit ist der von F. Oettel vorgeschlagene Zusatz von 5% Alkohol zu der vorerwähnten Coulometerlösung. Wahrscheinlich vermindert der Alkohol die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, da er stets die elektrolytische Dissoziation herabdrückt; vielleicht auch verbraucht er schneller als das Kuprosulfat den im Elektrolyten sich lösenden Luftsauerstoff und wirkt dadurch Vorgang 4 entgegen. Durch genaue Ermittlung dieser Arbeitsbedingungen in der von der Theorie angezeigten Richtung hat man also das so bequeme Kupfercoulometer auch zu einem befriedigend genauen Instrument gemacht.

Für die technische Erzeugung von Kupferniederschlägen aus Sulfatlösungen spielen die sehr kleinen Ausbeuteverluste, welche die auch bei höherer Stromdichte und niederer Temperatur noch vorhandene Kuprosulfatbildung veranlaßt, keine Rolle. Hier handelt es sich vielmehr für die Wahl der Stromdichte, Lösungskonzentration und Temperatur darum, welchen Einfluß diese auf die Struktur des Kupferniederschlages und seine von dieser abhängigen Eigenschaften besitzen. Hierüber sind namentlich durch v. Hübl[3]) eingehende Untersuchungen angestellt worden. Diese ergaben, wie ja nach dem oben Gesagten zu erwarten ist, daß nur aus hinreichend sauren Kupfersulfatlösungen ein feinkörniger, fester, nicht brüchiger Kupferniederschlag entsteht. Bei Anwendung etwa 20prozentiger Kupfersulfatlösung ist bei der Stromdichte von weniger als

[1]) F. Foerster und O. Seidel a. a. O.
[2]) Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. phys. Ch. 32, 328 (1900).
[3]) Mitteilungen des k. k. militärisch-geographischen Instituts 6, 51 (1886).

0,006 Amp/qcm die Zähigkeit, bei 0,02 bis 0,03 Amp/qcm die Härte des Niederschlages am größten. Durch Steigerung der Temperatur des Elektrolyten auf 40° kann sowohl die Festigkeit wie namentlich die Zähigkeit des Niederschlages eine sehr erhebliche Steigerung erfahren.[1]) Vermindert man die Kupfersulfatkonzentration der Lösung, so tritt bei gegebener Stromdichte schließlich ein Punkt ein, von welchem an das Kupfer als lockeres, dunkelrotes Pulver sich abscheidet. Dies tritt bei um so höherer Sulfatkonzentration ein, je größer die Stromdichte ist, z. B. in mäßig bewegter Lösung

für eine	Stromdichte	von	0,13	Amp/qcm	in	$2n\text{-}CuSO_4$
„ „	„	„	0,07	„	„	$1n\text{-}CuSO_4$
„ „	„	„	0,01	„	„	$0{,}25n\text{-}CuSO_4$
„ „	„	„	0,003	„	„	$0{,}05n\text{-}CuSO_4$

Die Entstehung des pulvrigen Kupfers hängt mit dem Auftreten freien Wasserstoffs an der Kathode zusammen und ist vielleicht auf einen Wasserstoffeinschluß im Kupfer zurückzuführen. Sie kann auch bei erheblich höheren als den angegebenen Stromdichten noch vermieden werden durch genügend starke Bewegung der Lösung und durch Temperatursteigerung (vgl. S. 201)[2]).

Auch an einer sich lösenden Kupferanode sucht sich stets das Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ einzustellen. Es entsteht also auch an der Anode Kuprosulfat und daraus in neutraler Lösung auch hier Kupferoxydul. Bei einer etwas größeren Stromdichte ist das Anodenpotential etwas negativer als dem Eigenpotential des Kupfers gegen die Lösung entspricht. Es herrscht an der Anode durch die hier in die Lösung getretenen $Cu^{\cdot\cdot}$ eine etwas höhere $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration als im übrigen Elektrolyten. Demnach entsteht bei dieser Stromdichte an der Anode mehr Kuprosulfat als bei der gleichen Stromdichte an der Kathode. Nimmt diese unter Umständen an Gewicht weniger zu, als dem Vorgange 1 entspricht, so nimmt die Anode stärker ab, als der Entstehung zweiwertiger Kupferionen entspricht. Der Mehrverlust am Gewicht der Anode in saurer Lösung würde mit steigender Stromdichte immer wachsen, wenn nicht die unmittelbar an der Anode verhältnismäßig stark $Cu^{\cdot}$-haltig gewordene Lösung beim Übertritt in den weiteren Elektrolyten von selbst durch den Vorgang $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ das der Zusammensetzung des gesamten Elektrolyten entsprechende Gleichgewicht aufsuchen würde. Hierdurch erfolgt ja die oben (S. 216) schon erwähnte interessante Abscheidung von Kupferpulver an der Anode und zwar um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, und je höher die Stromdichte ist. Je höher aber die letztere ist, um so schneller nach Verlassen der Anodennähe stellt sich in der aus dieser sich entfernenden Lösung das Gleichgewicht her, um so eher fällt das Kupfer auf die Anode zurück und löst sich hier aufs neue auf. Der schließlich zu beobachtende Mehrverlust der Anode über den nach dem Vorgange $Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ zu erwartenden Betrag wird dadurch tatsächlich um so geringer, je höher die Stromdichte ist. Ferner hängt er, wie zu erwarten, von der Temperatur ab und steigt mit dieser an. Das an der Anode entstandene und in die übrige Lösung übertretende Kuprosulfat geht wieder durch den Luftsauerstoff in Kuprisulfat über. Da aber an der Anode 1 Mol hier entstehendes Cu_2SO_4 an Stelle von 1 $CuSO_4$ tritt, jenes aber nach Vorgang 4 2 Mol $CuSO_4$ liefert, so erhöht die anodische Bildung von Kuprosulfat die Kuprisulfatkonzentration der Lösung und zwar unter Verbrauch von Schwefelsäure.

Deshalb und um an Anodenkupfer zu sparen, sucht man auch hier die Entstehung von Kuprosulfat möglichst zu vermeiden. Das könnte durch hohe anodische Stromdichte geschehen. Eine allzu hohe Steigerung derselben verbietet

[1]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 5, 508.

[2]) Bezüglich der aus sehr verdünnter neutraler Kupfersulfatlösung erfolgenden Abscheidung des „schwarzen Kupfers" vgl. oben S. 203 u. 204.

sich aber, da dadurch der Elektrolyt dicht an der Anode bis auf seine Sättigungskonzentration gebracht würde und Kupfersulfat auskristallisieren ließe, welches einen sehr beträchtlichen Übergangswiderstand an der Anode veranlaßt. Da man andererseits, der kathodischen Erscheinungen wegen, einen sehr verdünnten Elektrolyten nicht anwenden darf, steigert man auch an der Anode die Stromdichte meist nicht über 0,01 bis 0,02 Amp/qcm und wendet, damit jede Gefahr einer Kristallausscheidung auf der Anode ausbleibt, einen erheblich von seiner Sättigungsgrenze entfernten Elektrolyten an. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von Kupfersulfat in Wasser durch Schwefelsäurezusatz vermindert wird, daß also bei höherer Kupfersulfatkonzentration man mit dem Hinzufügen von Schwefelsäure besonders vorsichtig sein muß, um nicht erhebliche Spannungsverluste an der Anode zu erleiden.

Schon bei der allgemeinen Besprechung der elektrolytischen Metallabscheidung wurde hervorgehoben, wie wichtig es immer ist, den Elektrolyten gut zu bewegen. Die starken Störungen, welche eine allzu große Verdünnung des Elektrolyten an der Kathode und seine zu starke Konzentrierung an der Anode in unserem Falle hervorrufen, zeigen hier die Unerläßlichkeit einer Bewegung des Elektrolyten. Würde man sie unterlassen, so würde an der Kathode die verdünnte Lösung nach oben steigen, an der Anode die konzentrierte nach unten sinken, der Elektrolyt sich entmischen, auf dem oberen Teil der Kathode entstände pulvriges Kupfer, und die Anode würde am oberen Teil, wo der osmotische Druck des $Cu^{\cdot\cdot}$ am kleinsten ist, am meisten sich lösen und hier durchgefressen werden, während bei guter Bewegung sie sich fast gleichmäßig löst, am schnellsten an den Rändern, den Orten des stärksten Stromlinienaustrittes.

Die Arbeitsweise in der Galvanoplastik, bei welcher man ebenso wie in allen anderen Fällen der Kupfersulfatelektrolyse die eben erörterten Erscheinungen gut zu berücksichtigen hat, ist nun die folgende: Von dem zu vervielfältigenden Gegenstande, meist einem Holzschnitt, Kupferstich, einer Zinkographie oder ähnlichem, stellt man zunächst ein getreues Negativ her. Hierzu dient reinste Guttapercha, Wachs (welches zur Verminderung seiner Sprödigkeit etwas Talg enthält) oder Gips, welcher dann, um ihm seine Porosität zu nehmen, mit Paraffin oder Wachs getränkt wird. Diese Formen werden durch Aufbürsten mit Graphitpulver dicht überzogen und erhalten an ihrem äußeren Rande einen als Stromzuführung dienenden Kupferdraht angelegt und werden an diesem in das Bad eingehängt, nachdem sie, um vom Elektrolyten völlig benetzt zu werden, mit Alkohol befeuchtet sind.

Als Bad dient eine 20 bis 22prozentige Kupfersulfatlösung, mit 2 bis 3% freier Schwefelsäure. Man arbeitet bei unbewegtem Elektrolyten mit 0,01 bis 0,02 Amp/qcm oder bei mäßig (am besten durch gelindes Lufteinblasen) bewegtem Elektrolyten mit 0,02 bis 0,03 Amp/qcm und bezieht dabei die Stromdichte auf die von den Matrizen bedeckte Fläche. Die Anoden sind senkrecht hängende Walzbleche aus reinstem Kupfer, welche, um den von ihnen abfallenden Kupferschlamm von der Kathode fernzuhalten, in flache Kästen von porösem Ton eintauchen oder mit Filtrierleinwand umhüllt sind. Die Klemmenspannung beträgt je nach dem Säurezusatz und der Entfernung zwischen Anode und Kathode 0,75 bis 1,5 Volt; man verwendet daher meist Dynamos von 2 Volt. Die Elektrolyse setzt man ohne Unterbrechung so lange fort, bis auf den Matrizen ein zweckmäßig 0,15 bis 0,2 mm starker Kupferniederschlag erzeugt ist. Alsdann werden die Matrizen aus dem Bade genommen und die Kupferniederschläge von der Unterlage entfernt. Bei Guttapercha oder Gips erfolgt die mechanische Trennung sehr leicht, Galvanos auf Wachsmatrizen taucht man in kochendes Wasser und schmilzt das Wachs ab.

In neuerer Zeit hat man sich bemüht, die zur Erzeugung von Galvanos erforderliche Zeit abzukürzen. Da die Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit des Kupferniederschlags schon bei geringem Säuregehalt des Bades erzielt wird, andererseits

bei hohen Stromdichten das Ausfallen lockeren Kupfers allein durch tunlichst hohe Kupfersulfatkonzentration dicht an der Kathode verhindert wird, so führt man die Schnellgalvanoplastik[1]) in sehr konzentrierter, etwa 260 bis 340 g $CuSO_4$ im Liter enthaltender Lösung aus, welcher man nur 8 bis 2 g Schwefelsäure zusetzt, da ein höherer Säuregehalt die Gefahr des Kristallisierens der Lösung auf der Anode im Gefolge hätte. Zur weiteren Verminderung dieser Störung hält man die Lösung auf 26 bis 28°. Bei guter Bewegung des Elektrolyten durch kräftiges Lufteinblasen mittels Kompressor kann man bei den genannten Bädern mit 0,045 bis 0,08 Amp/qcm gute Niederschläge erzielen. Bei der durch den Säuremangel bedingten geringen Leitfähigkeit des Bades braucht man eine Klemmenspannung von 4,5 bis 6 Volt, erkauft aber hiermit die Möglichkeit, z. B. bei 0,06 Amp/qcm einen Niederschlag von 0,15 mm in etwa $1^1/_2$ Stunden statt wie bei der gewöhnlichen Arbeitsweise in $4^1/_2$ Stunden zu erzielen.

Die fertigen, von der Matrize entfernten Kupferniederschläge müssen nun, um, z. B. zum Drucken, dauernd in ihrer Form haltbar zu sein, auf ihrer Rückseite mit Metall hintergossen werden. Als solches dient eine Bleizinnlegierung, deren Festhaften auf dem Kupfer dadurch bewirkt wird, daß man dieses durch Übergießen mit etwas geschmolzenem, reinem Zinn zunächst verzinnt. Die durch diese Operationen massiv gemachten Galvanos werden endlich geglättet und gerichtet und auf Unterlagen befestigt, mit denen sie in den Drucksatz eingefügt werden sollen.

Das Elektrolytkupfer ist verhältnismäßig hart, immerhin aber nicht hart genug, daß ein Galvano auch sehr feine Zeichnungen bei häufigem Druck dauernd hinreichend scharf zu gewinnen gestattete. Deshalb härtet man in solchen Fällen, wo es auf genaue Wiedergabe aller Feinheiten bei sehr häufiger Benutzung desselben Galvanos ankommt, die Oberfläche des Galvanos durch das sogenannte Verstählen, d. h. durch einen dünnen Überzug elektrolytischen Eisens, welches, wie oben (S. 260) schon erwähnt, wasserstoffhaltig ausgeschieden wird und dadurch eine annähernd stahlartige Härte erlangt. Man führt die Verstählung mit einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm z. B. in einem Bade aus, welches in 1 Liter 36 g Ferroammoniumsulfat und 25 g Zitronensäure enthält und durch Ammoniak neutralisiert ist. Auch kann man eine Matrize zunächst mit einer dünnen Schicht galvanisch niedergeschlagenen Eisens überziehen, dies dann zunächst im Cyankalibade verkupfern und es erst dann im Kupfersulfatbade verstärken.

Die Herstellung ganzer Galvanos aus Eisen ist wegen des kaum vermeidlichen Auftretens von Wasserstoff an der Kathode schwierig. Dagegen ist LANGBEIN die Gewinnung von ausgezeichnet harten und festen Nickelgalvanos mit den oben für die Vernickelung erwähnten Lösungen von äthylschwefelsauren Salzen bei Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp/qcm und schwach saurer Reaktion des Bades gelungen. In Anbetracht der großen Langsamkeit, mit der hierbei der Niederschlag entsteht, tut man gut, ihn, wenn er eine bestimmte geringe Stärke erlangt hat, im Kupferbade zu verstärken.

Eine eigenartige, im größten Maßstabe technisch betriebene galvanoplastische Arbeit ist das Elmoresche Verfahren zur Herstellung nahtloser Kupferrohre[1]). Während an die Festigkeit und Zähigkeit der gewöhnlichen Galvanos keine allzu hohen Ansprüche gestellt werden, sollen die nach dem genannten Verfahren elektrolytisch gewonnenen Kupferrohre sehr weitgehenden Anforderungen an ihre mechanischen Eigenschaften genügen. Dies wird dadurch erreicht, daß der Kupferniederschlag während der Elektrolyse eine häufige Glättung unter gelindem Druck erfährt, wodurch die Kupferkriställchen auf das innigste ineinander verfilzt werden.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 9, 99 (1903).

Die Ausführung des Verfahrens ist die folgende: Zur Aufnahme des Bades dienen flache, innen verbleite Holzkästen. Als Anode dient seltener eine Lage von Kupfergranalien am Boden des Bades; meist werden die Anoden zusammengestellt aus einer Anzahl etwa 2 cm starker, kurzer, schalenförmiger Stücke aus Rohkupfer von etwa 98% Feingehalt, bei dessen Auflösung sein Gehalt an Edelmetallen zurückbleibt und als Nebenprodukt gewonnen wird. Diese kleineren Kupferschalen werden zu beiden Seiten von am Boden der Bäder hinlaufenden Holzleisten so befestigt, daß die ganze Anode einen nach oben offenen seitlich von der Stromzuführung berührten Teil eines Zylindermantels bildet (Fig. 67). Konzentrisch mit diesem sind die Kathoden angeordnet. Als solche dienen waagerecht gestellte, zylindrische Walzen, welche um eine hölzerne Achse herum durch Umgießen mit einer wachsartigen Masse hergestellt und, um ihre Oberfläche leitend zu machen, mit Stanniol umkleidet sind; dies wird, um die Ablösung des Kupfers zu erleichtern, noch graphitiert. Die Achsen liegen auf Glaslagern auf, welche sich im Bade befinden, und werden in langsamer Umdrehung erhalten. Ihre Stromzuführung bekommen die zu verkupfernden Walzen durch Schleifbürsten, welche gegen den Rand der Walzen anliegen. Man arbeitete früher mit 0,018 Amp/qcm anodischer Stromdichte und geht jetzt bis auf 0,06 Amp/qcm. Der Elektrolyt, über den genauere Angaben fehlen, dürfte je nach der benutzten Stromdichte eine der in der Galvanoplastik benutzten Lösungen sein, die Badspannung also mindestens 1,5 Volt betragen. In einem Bade wird gleichzeitig je nach den Dimensionen der zu erzielenden Rohre eine größere oder kleinere Zahl derselben gleichzeitig und in Parallelschaltung hergestellt. Ist die Kathode völlig mit einer dünnen Schicht von Kupfer bedeckt, so wird für den weiteren Verlauf der Kupferabscheidung die Glättvorrichtung in Bewegung gesetzt. Als solche dient ein Achatstück, welches von oben seitlich durch eine Feder gegen die Kathode gedrückt wird, und während diese rotiert, durch eine einfache Vorkehrung (Schraube ohne Ende nebst Umsteuerung) in der Längsrichtung der Kathode hin und her bewegt wird. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, ist so eingestellt, daß ein Achat immer wieder an derselben Stelle eines Rohres sich befindet, wenn diese inzwischen um $^1/_{30}$ mm sich verstärkt hat. Der Druck, den der Achat auszuüben hat, um die Ausbildung größerer Kupferkristalle zu verhindern, ist ein gelinder, keinesfalls darf er groß genug sein, um die Kathode zu polieren, sondern diese muß stets ein mattes Aussehen behalten. Ist ihr Kupferüberzug nach längerer, ununterbrochener Elektrolyse genügend verstärkt, so entfernt man die Kathodenwalze aus dem Bade, schmilzt durch Einstellen in heißes Wasser den Kern heraus, entfernt das Stanniol und kann nun das Rohr entweder unmittelbar oder erst, nachdem man es auf gewünschte Abmessungen über einen Dorn gezogen hat, verwenden. Da die Zähigkeit des erzielten Kupfers beim Ausziehen sehr starke Veränderungen in der Rohrweite zuläßt, stellt man elektrolytisch nur wenige Abmessungen her; man hat Rohre bis zu 2,5 m Durchmesser und bis zu 5 m Länge von höchster Festigkeit und Zähigkeit erhalten.

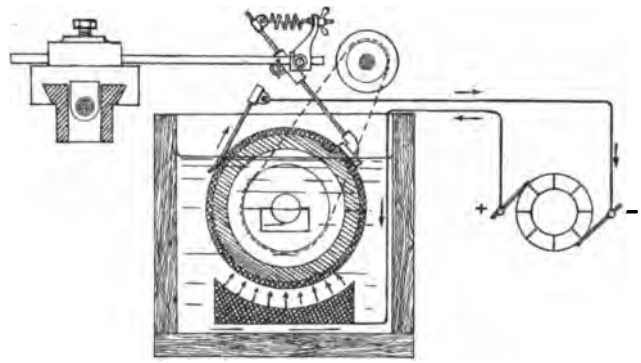


Fig. 67.

In ähnlicher Weise kann man auch für allerlei Druckzwecke, namentlich für Kattundruckereien, eiserne Walzen elektrolytisch mit Kupfer überziehen, welches ebenso gleichmäßig und für die Arbeit des Kupferstechers geeignet erhalten wird wie gewalztes Kupfer.

Die ELMORE-GESELLSCHAFT betreibt diese Verfahren in Deutschland, England und Frankreich. Allein die deutsche Anlage in Schladern a. d. Sieg erzeugte im Jahre 1902 etwa 1200 Tonnen elektrolytische Kupferrohre.

3. Die Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie. [1])

a) Allgemeines.

In der Metallurgie findet die Elektrolyse wässeriger Lösungen eine schon recht verbreitete und noch immer sich ausdehnende Anwendung, und zwar nach zwei Richtungen. Einerseits kann die Elektrolyse die älteren metallurgischen Verfahren dadurch ergänzen, daß sie deren Produkte einer auf anderem Wege nicht oder nicht gleich einfachen oder nicht gleich wirksamen Raffination zu unterwerfen gestattet. Diese beruht darauf, daß bei der Lösung einer Anode, in welcher ein Metall überwiegt, edlere Fremdmetalle im Anodenschlamm verbleiben, das in die Lösung übergegangene Hauptmetall aber als deren negativstes Kation an der Kathode niedergeschlagen wird, während positivere Fremdmetalle unter geeigneten Umständen vollständig im Elektrolyten verbleiben. Da diese Trennungen, zumal die gedachte Auflösung der Anode, nach den oben (S. 211) über das allgemeine Verhalten von löslichen Anoden gemachten Angaben nur bei starkem Zurücktreten der Mengen der das Hauptmetall verunreinigenden Fremdstoffe glatt möglich sind, dient die elektrolytische Raffination nur als Schlußglied der üblichen metallurgischen Verfahren, findet aber unmittelbar auf Zwischenprodukte der Metallurgie, wie z. B. Konzentrationssteine und ähnliches, bisher keine technische Anwendung.

Andererseits aber liefert die Metallurgie unter gewissen Umständen lösliche Metallsalze, aus deren Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden die betreffenden Metalle öfters mit Erfolg elektrolytisch abgeschieden werden.

Im folgenden seien die wichtigsten Anwendungen der Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie nach den einzelnen in Frage kommenden Metallen besprochen.

b) Kupfer.

Elektrolytische Kupferraffination[2]). In der Metallurgie des Kupfers hat MARCHESE im Jahr 1884 die Elektrolyse in der Weise anzuwenden versucht, daß ein im Verlauf der Kupfergewinnung erhaltener, wesentlich aus den Sulfiden von Kupfer, Blei und Eisen bestehender Konzentrationsstein zu Anoden gegossen und diese gegenüber einer schwefelsauren Lösung der Elektrolyse unterworfen wurden. Dieser Stein (z. B. mit 17,2% *Cu*, 23,7% *Pb*, 29,2% *Fe*, 21,0% *S*, 0,06% *Ag*) besitzt ein geringes Leitvermögen und erhielt den Strom mittels eingelegter Kupferstreifen zugeführt. Bei unserer heutigen Kenntnis der theoretischen Grundlagen der hier in Frage kommenden Vorgänge hätte man den in größeren Anlagen in Cazarza in Norditalien und in Stolberg bei Aachen mit großen Geldopfern festgestellten Mißerfolg dieser Arbeitsweise ohne weiteres voraussagen können, da weder eine glatte Auflösung derartiger Anoden noch eine sichere und dauernde Gewinnung reinen Kupfers aus einem Elektrolyten zu erwarten ist,

[1]) W. BORCHERS, Elektrometallurgie 3. Aufl. 1903, Leipzig bei S. HIRZEL; s. a. C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, 2 Bde. 2. Aufl. 1901 u. 1904; Berlin bei JULIUS SPRINGER.

[2]) TILUS ULKE, Die elektrolytische Raffination des Kupfers, deutsch von V. ENGELHARDT; Halle bei W. KNAPP (1904).

der sich so rasch und so stark mit Verunreinigungen anreichert, wie es hier geschehen muß.

In der Tat hat bisher die Elektrolyse nur für die Raffination eines schon auf etwa 98 bis 99% *Cu* angereicherten Rohkupfers technische Bedeutung erlangt[1]). Aus derartigen Anoden liefert die Elektrolyse bei Benutzung einer sauren Kupfersulfatlösung als Elektrolyten ein Raffinatkupfer von fast völliger Reinheit (99,9% *Cu*) und demnach gesteigerter elektrischer Leitfähigkeit, also von günstigerer Beschaffenheit zumal für elektrotechnische Anwendungen, während im Anodenschlamm das im Rohkupfer verbliebene, anders nicht abzuscheidende Silber und Gold gewonnen wird und das Verfahren bezahlt macht.

In dieser Weise ist schon seit den 70er Jahren in Deutschland, England und Frankreich technisch gearbeitet worden, in Deutschland zumal in Mansfeld, in Oker und der Norddeutschen Affinerie in Hamburg. 1892 betrug die Gesamterzeugung von Elektrolytkupfer 32000 Tonnen. Inzwischen war auch in Nordamerika die Kupferraffination technisch durchgebildet; hier hat sie besonders seit 1893 einen gewaltigen Aufschwung genommen. Schon in diesem Jahre wurden dort 37500 Tonnen Elektrolytkupfer erzeugt. In den folgenden Jahren entstanden weitere sehr bedeutende Anlagen, so daß in den Vereinigten Staaten an Elektrolytkupfer erzeugt wurde:

1894	57500	Tonnen,	das sind	36%	der amerikanischen	Kupferproduktion
1895	87000	„	„ „	50%	„	„ „
1896	124850	„	„ „	60%	„	„ „
1899	150000	„	„ „	60%	„	„ „
1902	231300	„	„ „	77%	„	„ „

Daneben wurden 1902 aus dem Anodenschlamm 750000 kg Silber und 9500 kg Gold gewonnen[2]); der derzeitige Wert dieser Edelmetalle, d. h. der außer der Verbesserung des Kupfers erzielte volkswirtschaftliche Gewinn, beziffert sich auf etwa 37 Millionen Mark.

Auf die Möglichkeit der elektrolytischen Kupferraffination wies schon 1847 Maximilian Herzog von Leuchtenberg auf Grund seiner Versuche hin. Nachdem durch den Bau größerer Dynamomaschinen diese Möglichkeit zur technischen Verwirklichung gelangt war, wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzeugung von Reinkupfer aus Rohkupfer durch Versuche von M. Kiliani[3]) eingehend festgestellt. Unter Hinzuziehung der oben für den Verlauf der Kupfersulfatelektrolyse gemachten Angaben erscheint der Sachverhalt folgendermaßen:

Im Anodenkupfer kommen als Verunreinigungen in Betracht: Kupferoxydul, Kupfersulfür, Selen, Tellur, Gold, Platin, Silber, Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink.

Von diesen Stoffen gehen Nickel, Kobalt, Eisen und Zink als elektropositivere Metalle vollständig mit dem Kupfer der Anode in den Elektrolyten über, als welchen wir eine durch Kupfervitriol und auch durch Schwefelsäure normale Lösung annehmen wollen. Die genannten vier Metalle besitzen gegen ihre $^1/_1$-normalen Sulfatlösungen so viel (um mindestens 0,75 Volt) positivere Potentiale als das Kupfer, daß sie sich im Elektrolyten erheblich anreichern können, ohne daß die Gefahr ihres Überganges in den Kathodenniederschlag eintritt. Das ist der Fall trotz des Umstandes, daß, während diese Metalle an der Anode sich lösen, die ihnen äquivalente Menge von Kupfer an der Kathode den Elektolyten verläßt, dieser also in dem Maße an Kupfer ärmer werden muß, als er an positiven Metallen sich anreichert.

Kupferoxydul bleibt zum Teil im Anodenschlamm, zum anderen Teil geht es in Lösung; Kupfersulfür, Selen, Tellur aber bleiben an der Anode ungelöst,

[1]) Vgl. aber W. Borchers, R. Franke, E. Günther, D. R. P. 160046 (1904).
[2]) Electroch. Ind., 1, 240 (1903).
[3]) Berg- u. Hüttenmännische Zeitschr. 1885, 249, 260, 273.

ganz so wie es die Edelmetalle Gold, Platin und Silber tun. Von letzteren kommen die beiden erstgenannten nur in Spuren, das Silber nur ganz ausnahmsweise zu mehr als 0,3%, oft unter 0,1%, im Anodenkupfer vor, so daß es schon sehr hoher Stromdichten bedarf, daß erhebliche Mengen Silbers anodisch in Lösung gingen, die dann natürlich auf der Kathode wieder niedergeschlagen würden. Spurenweise gelangt im technischen Betriebe freilich stets etwas Silber in das Kathodenkupfer, und zwar wohl weniger durch anodische Auflösung als dadurch, daß Schlammteilchen in den Elektrolyten gelangen und hier mechanisch nach der Kathode gelangen oder, wenn sie zwischen den Elektroden sich befinden, sich als Mittelleiter verhalten und dadurch teilweise in Lösung gehen.

Für die Zusammensetzung des Anodenschlammes ist nun noch von großer Bedeutung die oben schon erwähnte sekundäre Abscheidung von Kupferpulver an der Anode, welche, wie E. WOHLWILL[1]) feststellte, und wie oben (S. 260) theoretisch begründet wurde, einen um so größeren Kupfergehalt im Anodenschlamm veranlaßt, je niedriger die Stromdichte und je höher Säuregehalt und Temperatur des Elektrolyten sind.

Außer der Entstehung des Kupferpulvers im Anodenschlamm bewirkt die Kuprosulfatbildung an der Anode, wie schon erwähnt (S. 260), einen Verbrauch von Schwefelsäure im Elektrolyten, also eine Steigerung der Badspannung infolge der Leitfähigkeitsverminderung, sowie eine Vermehrung des Kupfersulfatgehaltes des Bades auf Kosten von Anodenkupfer. Ob letzterer Konzentrationsanstieg von der durch das Inlösunggehen der positiveren Bestandteile der Anode bewirkten Herabminderung des Kupfersulfats ausgeglichen werden kann, hängt von der Menge jener Verunreinigungen ab.

Die größten Schwierigkeiten für die Kupferraffination bieten Wismut, Antimon und Arsen. Die Potentiale dieser Metalle sind bisher nur einmal von B. NEUMANN bestimmt worden, und zwar gegen Lösungen, welche er dadurch erhielt, daß er je 1 Grammäquivalent von Antimonchlorid, Wismutsulfat und Arsenchlorid zu 1 Liter mit Wasser zu lösen suchte; da hierbei eine reichliche Abscheidung von basischen Salzen bzw. von arseniger Säure stattfindet, sind die verbleibenden Lösungen in bezug auf die Metallionen erheblich verdünnt und zwar bei den einzelnen Metallen in verschiedenem Maße. Dabei ergab sich für ε_h bei *Sb* $-0{,}10$ Volt, bei *Bi* $-0{,}21$ Volt, bei *As* $-0{,}27$ Volt, während $Cu/n\text{-}CuSO_4$ $-0{,}308$ Volt beträgt. Diese Werte sind nach der Art ihrer Feststellung nicht gut untereinander vergleichbar, zeigen vor allem nicht die wirkliche Reihenfolge der Potentiale bei gleicher Ionenkonzentration. Sie zeigen aber, wie nahe selbst bei kleiner Ionenkonzentration *Sb*, *Bi* und *As* dem Potential des Kupfers gegen seine normale Sulfatlösung stehen. Daraus folgt, daß, sobald auch nur einigermaßen größere Mengen von ihren Ionen im Elektrolyten auftreten, sehr leicht auch diese Metalle sich auf der Kathode mit dem Kupfer niederschlagen können, zumal wenn das Potential der Kathode infolge Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ in ihrer Nähe etwas ansteigt. Tritt Mitabscheidung jener Metalle ein, so nimmt das Elektrolytkupfer statt der ihm sonst eigenen schönen hellroten Farbe ein mißfarbiges Aussehen an oder bekommt schwarze Streifen und zeigt große Sprödigkeit.

Von den genannten drei Metallen geht das Arsen in Gestalt von arseniger Säure in den schwefelsauren Elektrolyten über. Da die hydrolytische Spaltung des hier zunächst möglichen Arsensulfates:

$$As_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 3H_2SO_4$$

eine annähernd vollständige ist, so entspricht dem anwachsenden Arsengehalt des Elektrolyten außer einer Verminderung des Kupfersulfats eine Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure. Bei stärkerer Anreicherung von arseniger Säure im

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 311 (1903).

Bade kann letztere wohl auch zu Arsensäure anodisch oxydiert werden. Eine kleine Menge dieser Säuren geht in Gestalt von arsenigsauren oder arsensauren Salzen der basischen Bestandteile des Elektrolyten in den Anodenschlamm über.

Das Antimon geht zunächst als dreiwertiges Ion in Lösung. Da aber in Normalschwefelsäure nur eine verhältnismäßig kleine Menge des Antimonsulfat der Hydrolyse widersteht, fällt ein gut Teil des Antimons als basisches Antimonsulfat bzw. als Antimonoxyd alsbald wieder aus und bleibt im Anodenschlamm zurück, der auch hier wieder etwas Antimonsäure bzw. antimonsaure Salze enthalten kann. Die Hydrolyse des Antimonsulfats vermehrt wieder den Gehalt des Elektrolyten an freier Säure, der Übergang des basischen Sulfats in den Schlamm aber verkleinert die SO_4''-Konzentration, und die Entstehung von Antimonverbindungen an der Anode wiederum den Kupfergehalt der Lösung.

Vom Wismut gilt im wesentlichen dasselbe wie vom Antimon, da auch sein Sulfat nur in geringer Konzentration in normaler Schwefelsäure löslich ist; es wird zum größeren Teil als basisches Sulfat in den Anodenschlamm übergehen.

Der Unterschied in der Verteilung zwischen Elektrolyt und Anodenschlamm, welchen *As*, *Sb*, *Bi* erfahren, wenn sie aus einer Kupferanode sich lösen, erhellt aus folgender analytischer Bestimmung:

	Eine Anode	davon gingen	
	enthielt	in den Elektrolyten	in den Anodenschlamm
As	0,0586%	77,10%	22,90%
Sb	0,0651%	38,86%	61,14%
Bi	0,0320%	21,78%	78,22% .

Um die eben genannten drei Metalle aus dem Kathodenkupfer fern zu halten, hat man nach der Theorie dafür zu sorgen, daß ihre Potentiale gegen den Elektrolyten positiver bleiben als das angewandte Kathodenpotential. Hierzu bietet sich zunächst der Weg, daß man einen möglichst kleinen Teil dieser in die Lösung übergetretenen Metalle in die Ionen übergehen läßt. Die hier in Frage kommenden elektrolytischen Dissoziationen sind die folgenden:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows As''' + 3\,OH'$$
$$Sb_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2\,Sb''' + 3\,SO_4''$$
$$Bi_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2\,Bi''' + 3\,SO_4'' \quad .$$

Von diesen Gleichgewichten werden die beiden letzteren vor allem durch die SO_4''-Konzentration der Lösung beherrscht. Da diese aber bei der geringen Dissoziation der Metallsulfate wesentlich durch die freie Schwefelsäure gegeben ist, so ist ein richtiger Betrag von deren Konzentration sehr wichtig auch für die Fernhaltung von *Sb* und *Bi* aus dem Kathodenkupfer. Freilich bewirkt eine höhere H'-Konzentration im ersten Gleichgewicht eine Steigerung der As'''-Konzentration, doch kann dies nicht viel ausmachen, da *As* viel weniger als *Sb* und *Bi* zur Ionenbildung neigt. In der Tat ist eine bestimmte Menge Arsen im Elektrolyten weniger gefährlich, als z. B. die gleiche Menge Antimon. Um gerade letzteres für die Kupferraffination besonders leicht störende Metall dem Elektrolyten tunlichst fernzuhalten, erteilt man dem Bade einen gewissen kleinen Chloridgehalt von 0,003 bis 0,006% an gebundenem Chlor[1]), welcher das Ausfallen des sehr schwer löslichen basischen Antimonchlorids hervorruft und, soweit er nicht in dem zur Herstellung des Elektrolyten benutzten Wasser vorhanden ist, durch Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz dem Bade erteilt wird. Dabei hat man sehr darauf zu achten, daß der Cl'-Gehalt des Bades jene Grenzen nicht über-

[1]) Vgl. F. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 389 (1903).

steigt, da anderenfalls das Kathodenkupfer nadlich auswächst, was zu Kurzschlüssen Anlaß geben kann[1]).

Ein weiterer Weg zur Verkleinerung der durch *As*, *Sb* und *Bi* der Kupferraffination bereiteten Schwierigkeiten besteht darin, daß man ihre Menge im Anodenkupfer tunlichst vermindert. Hierfür sind durch die Art der Herstellung des Rohkupfers gewisse Grenzen gezogen, da die Erze niemals frei sind von jenen Elementen. Ihre Abscheidung ist eine nicht sehr weitgehende, wenn das Schwarzkupfer im Flammofen gar gemacht wird, wie es bei der in Deutschland und England betriebenen Kupferarbeit geschieht. Wird aber, wie es in der nordamerikanischen Kupfergewinnung geschieht, der Kupferstein im Konverter (nach Art der Bessemer Birne) unmittelbar auf Schwarzkupfer verblasen, so werden hierbei wohl infolge der erreichten höheren Temperatur und des gründlicheren Durchrührens des geschmolzenen Metalls zumal Arsen und Antimon sehr weitgehend aus dem Kupfer entfernt[2]). Die folgenden Analysen einiger Anoden einerseits vom Flammofen, andererseits vom Konverter sollen dies belegen:

	Kupfer vom Flammofen		Kupfer vom Konverter	
	I	II	III	IV
Cu	98,868 %	99,3 %	98,02 %	99,2 %
Ag	0,109 %	0,34 %	0,2 %	0,24 %
Au	0,0007 %	—	0,007 %	0,02 %
Pb	0,076 %	0,009 %	0,11 %	—
Bi	0,090 %	0,032 %	—	—
As	0,392 %	0,059 %	0,016 %	0,02 %
Sb	0,345 %	0,065 %	0,02 %	0,007 %
Fe	0,054 %	—	0,161 %	0,01 %
Ni	0,016 %	—	0,042 %	—
Zn	—	—	0,016 %	—
Se + *Te*	—	0,0098 %	0,048 %	—

Für die Aufrechterhaltung des richtigen Kathodenpotentials kommt die Kupri-Ionenkonzentration des Elektrolyten und die kathodische Stromdichte in Betracht. Die erstere wählt man, um nicht allzuviel des teuren Kupfersulfats anzuwenden, und um der Lösung reichlichen Schwefelsäurezusatz und damit gutes Leitvermögen erteilen zu können (S. 259, 261), gewöhnlich nicht erheblich über oder unter der einer $^3/_3$ bis $^4/_3$ normalen (125 bis 164 g $CuSO_4$, $5H_2O$ bzw. 31,8 bis 39,7 g *Cu* im Liter enthaltenden) Kupfersulfatlösung, und macht diese durch freie Schwefelsäure etwa doppeltnormal (90 bis 100 g in 1 Liter).

In weiteren Grenzen kann man mit der Stromdichte wechseln; in ihr hat man also das wichstigte Mittel, um das Kathodenpotential in gewünschter Lage zu erhalten. Die Stromdichte ist bestimmend für die Zeit, welche man zur Raffination einer gegebenen Anode braucht; je länger diese im Bade sich befindet, um so größer ist der Zinsverlust an dem von den Anoden repräsentierten Kapital. Deshalb sucht man nach Möglichkeit die Stromdichte zu steigern. Damit aber wird auch das Kathodenpotential immer positiver und die Gefahr des Übergehens von Arsen oder Antimon in das Elektrolytkupfer immer größer. Bei gegebenem Elektrolyten wird man offenbar mit der Stromdichte um so höher

[1]) Vgl. E. Wohlwill bei W. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl. S. 202—206.

[2]) In dichtbevölkerten und gut angebauten europäischen Ländern ist die Anwendung des Konverters zum Verblasen des Kupfersteins untunlich, da die gewaltigen Mengen ihm entströmender schwefliger Säure bei der großen Geschwindigkeit, mit der sie entstehen, zurzeit noch nicht aufzuarbeiten sind, deshalb in die Atmosphäre entlassen werden und allen Pflanzenwuchs weit um die Kupferhütte vernichten.

gehen können, je reiner von Arsen, Antimon und Wismut die Anoden sind. Während KILIANI fand, daß für die von ihm benutzten Anoden, deren Zusammensetzung wohl kaum günstiger war, als obigem Kupfer I entspricht, die kathodische Stromdichte nicht über 0,002 bis 0,003 Amp/qcm (20 bis 30 Amp/qm) hinausgehen soll, kann man mit Anoden wie Nr. III und IV die Stromdichte bis auf 0,015 bis 0,018 Amp/qcm (150 bis 180 Amp/qm) steigern. Daß solche oberen Grenzen der Stromdichte umso eher mit reinen Kupferniederschlägen vereinbar sind, je besser durch gute Laugenbewegung eine zu starke Verarmung der Kupferionen an der Kathode vermieden wird, hat auch schon KILIANI dargetan, im Einklang mit den Forderungen der heutigen Theorie.

Für die Badspannung, mit welcher diese Stromdichten erreichbar sind, kommt hier wesentlich der Widerstand des Elektrolyten in Betracht. Einen verhältnismäßig niedrigen Wert desselben bedingt der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure. Da man diese nicht gern erheblich über die oben angegebene Grenze hinaus steigert, um nicht ein Auskristallisieren von Kupfersulfat auf der Anode herbeizuführen, ist der einzig gangbare Weg, auf dem die Badspannung zu erniedrigen ist, in der Steigerung der Temperatur des Elektrolyten zu erblicken. Aber auch hier sind durch die Natur der elektrolytischen Prozesse bestimmte Grenzen gesteckt. Je weiter nämlich die Temperatur des Bades gesteigert wird, um so mehr machen sich die durch Kuprosulfatbildung zumal an der Anode hervorgerufenen Störungen bemerkbar, um so mehr überwiegen die dadurch veranlaßte Vermehrung des Kupfersulfats und Verminderung der Schwefelsäure alle etwa in entgegengesetzter Richtung wirksamen Einflüsse. Die Wirkung der Temperatursteigerung auf den Verlauf der Kupferraffination wird durch folgende Daten erläutert, welche einer sehr eingehenden Arbeit von F. J. SCHWAB und J. BAUM[1]) entnommen sind. Als Elektrolyt diente dabei eine Lösung mit 16% $CuSO_4\,5H_2O$ und 9% H_2SO_4, als Anode reines Kupfer, aufgewandt wurden jedesmal 3 Amp/Std., Stromdichte 0,02 Amp/qcm.

Temperatur	Gewichtsverlust der Anode	Gewichtszunahme der Kathode	Badspannung bei 1 cm Elektrodenentfernung
20°	3,5180 g	3,4840 g	0,25 Volt
50°	3,6361 „	3,5537 „	0,134 „
70°	3,6594 „	3,4672 „	0,098 „
90°	3,7935 „	3,3974 „	0,078 „

Die auf der Entstehung des Kuprosulfats beruhende Änderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten kann man sehr einfach dadurch beseitigen, daß man die Lösung in einem der Bäder, die sie zu durchlaufen hat, mit unlöslichen Anoden, zweckmäßig mit Bleianoden, elektrolysiert. Die Summe der in einem solchen Bade erfolgenden Elektrodenvorgänge entspricht der Gleichung

$$2\,CuSO_4 + H_2O + 2\oplus + 2\ominus \rightarrow Cu + CuSO_4 + H_2SO_4 + O \quad .$$

Die Entstehung des Kuprosulfats hat aber vorher den Elektrolyten im Sinne der Gleichungen verändert:

$$CuSO_4 + Cu \rightarrow Cu_2SO_4$$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O \quad .$$

In einem mit unlöslichen Anoden versehenen Bade bekommt also die Lösung ihren Schwefelsäuregehalt wieder, während das überschüssige, in ihr angereicherte Kupfer ihr hier entzogen wird. Ein solches Bad verbraucht aber mindestens 2,5 Volt, also sehr viel mehr als ein mit Kupferanoden arbeitendes Bad. Je häufiger nun infolge der hohen Temperatur des Elektrolyten solch ein Regene-

[1]) Journ. Phys. Chem. 7, 493 (1903).

rierungsbad einzuschalten wäre, um so mehr von der durch den verkleinerten Badwiderstand ersparten Spannung muß man wieder zusetzen. Daraus folgt, daß keineswegs eine sehr hohe Badtemperatur die günstigste ist; es hat sich für technische Zwecke am geeignetsten erwiesen, bei etwa 40 bis 60° zu arbeiten [1]).

Während die Veränderungen des Elektrolyten, welche durch die Kuprosulfatbildung hervorgerufen werden, in der beschriebenen Weise von Zeit zu Zeit zu beseitigen sind, häufen sich die aus den Anoden stammenden elektropositiveren Verunreinigungen, insbesondere Eisen, Arsen und Antimon immer mehr an, und der Elektrolyt muß schließlich erneuert werden. Dies hat um so häufiger zu geschehen, je reicher die Anode an den fraglichen Elementen, und je höher die Stromdichte ist.

Hiernach sind die Grundsätze für die Ausführung der elektrolytischen Kupferraffination gegeben und theoretisch geklärt. Über die Einzelheiten der Arbeitsweise liegen vor allem über einige großen amerikanischen Werke zuverlässige Angaben vor [2]) während wir über die heimischen Betriebe verhältnismäßig schlecht unterrichtet sind.

Bei der Einrichtung und Schaltung der Bäder kommen zwei Systeme in Anwendung: das der Parallelschaltung oder das Multiplensystem und das der Reihenschaltung oder das Seriensystem. Bei dem ersteren sind alle Kathoden und alle Anoden desselben Bades unter sich parallel geschaltet, bei dem letzteren wirkt die Hauptmenge der Elektroden als Mittelleiter (S. 45), und nur die erste und letzte jedes Bades ist mit der Stromzuführung verbunden, so daß die Elektroden als hintereinander geschaltet erscheinen. In beiden Systemen werden eine große Zahl von Bädern, oft mehrere Hundert, hintereinander geschaltet, und meist wird je eine solche Reihe von je einer Dynamomaschine mit Strom versehen.

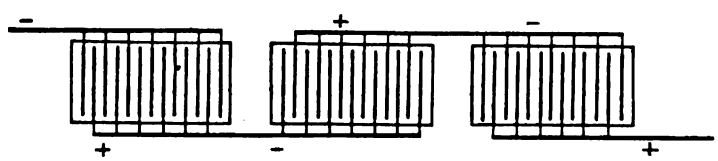


Fig. 68.

Beim Multiplensystem, dessen Schaltung durch nebenstehende Zeichnung (Figur 68) schematisch dargestellt ist, bestehen die Bäder aus gestreckten rechteckigen Holzkästen, welche innen mit Blei ausgeschlagen sind. Auf der Längskante der Bäder laufen, von der Bleiauskleidung gut isoliert, die Stromzuführungsschienen auf der einen Seite für die Kathoden, auf der anderen für die Anoden. Quer über das Bad laufen Schienen aus Kupfer bzw. verkupfertem Eisen, welche abwechselnd mit der Kathodenleitung verbunden und von der Anodenleitung isoliert bzw. umgekehrt angeschlossen sind, und über welche an Bügeln die senkrecht in das Bad hängenden Elektroden befestigt sind. Als Kathoden dienen Bleche aus Elektrolytkupfer, welche in besonderem Bade auf gewöhnlichem Kupfer niedergeschlagen und dann von diesem abgehoben wurden. Die Anoden bestehen aus rechteckigen, 25 bis 75 mm dicken und bis 0,5 qm großen Platten, welche aus dem nach Verlassen des Flammrohres bzw. des Konverters meist noch durch oxydierendes Schmelzen und darauf folgendes Polen weiter gereinigten Rohkupfers gegossen sind [3]). Zu ihrer Befestigung an den Querschienen versieht man sie mit

---

[1]) Vgl. auch W. Bancroft, Zeitschr. Elektroch. 10, 16 (1904).

[2]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 9, 384—390 (1903); H. O. Hofmann, Elektroch. Ind. 1, 416 (1903); C. T. Hutchison, ebenda 2, 13 (1904). Vgl. auch die oben zitierte Monographie von Titus Ulke.

[3]) Die hierzu viel benutzte Walkersche Maschine s. bei W. Borchers, Elektrometallurgie S. 214.

Haken, andererseits gibt man ihnen auch seitliche Fahnen, mit deren einer sie unmittelbar auf der Stromzuführung aufliegen, so daß man die zum Tragen der Anoden erforderlichen Querschienen weglassen kann. Durch solche Anordnung wird aber das Gewicht des unangegriffenen bleibenden Anodenrestes erheblich erhöht. Es befinden sich stets eine größere Anzahl Kathoden und Anoden in demselben Bade, welches z. B. bei 20 Anoden von je 0,5 qm Größe, also je 1,0 qm wirksamer Oberfläche, bei der Stromdichte von 180 Amp/qm 3600 Ampere aufnehmen würde. Die einander gegenüberstehenden Elektroden sind gewöhnlich 4 bis 5 cm voneinander entfernt, und die Badspannung beträgt bei Stromdichten von 120 bis 180 Amp/qm und bei 40 bis 50° 0,25 bis 0,30 Volt. Die technisch erreichte Stromausbeute beträgt etwa 95%; der Verlust kommt wesentlich auf Nebenschlüsse. Da erfahrungsgemäß bei guten Anlagen 20 bis 25% der Maschinenspannung in den Leitungen zwischen der Maschine und den Elektroden verloren gehen, so braucht man für 1000 kg Elektrolytkupfer etwa 300 Kilowattstunden, d. h. für je eine Tonne pro Tag hat die Maschine 12,5 Kilowatt zu leisten[1]), und zwar für je 100 hintereinander geschaltete Bäder mit 33 Volt im Mittel.

Die Bäder werden sehr sorgfältig durch Aufsetzen auf starke Glasstücke oder glasierte Ziegel von Erdschluß isoliert aufgestellt und der Laugenzirkulation zu Liebe treppenförmig übereinander angeordnet. Die Lauge fließt aus einem Vorratsbehälter, in welchem sie durch Dampfschlangen auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, in das oberste Bad, durchströmt dieses langsam (bei 100 Amp/qcm 13,5, bei 400 Amp/qm 27 Liter pro Minute) und fließt dann in das nächste Bad über, wobei jedesmal beim Laugeneintritt für gute Verteilung des Flüssigkeitsstrahls durch ein Bleisieb gesorgt wird. Um zu starke Abkühlung zu vermeiden, wird der Elektrolyt stets nach Durchströmen weniger Bäder zum Sammelgefäß zurückgepumpt (wobei Steinzeugpumpen sehr zweckmäßig sind) und wieder angewärmt. Außerdem wird, um ein allzu schnelles Anreichern der Verunreinigungen zu verhüten, täglich vom gesamten Laugenvolumen ein bestimmter Teil entfernt und durch neue, reine Lauge ersetzt, während die entnommene Lösung auf reinen Kupfervitriol verarbeitet wird, welcher zur Gewinnung von neuem Elektrolyten dient. Wie oben schon bemerkt, muß in der Reihe der Bäder der Elektrolyt eines oder mehrere solcher mit Bleianoden durchfließen, in welchen bei 2,5 Volt die verbrauchte Schwefelsäure regeneriert und die Konzentrationssteigerung des Kupfervitriols wieder beseitigt wird.

Die Elektroden bleiben so lange (meist 3 bis 4 Wochen) im Bade, bis von den Anoden nur ganz dünne Bleche übrig sind. Alsdann werden die Anodenreste von dem an ihnen haftenden Schlamm abgespült, entfernt und wieder eingeschmolzen, die Kathoden herausgenommen und zu Barren gegossen, und der Anodenschlamm, welcher auf dem Boden der Bäder sich gesammelt hat, nach Ablassen des Elektrolyten aus den Bädern herausgespült, gewaschen und zur Weiterverarbeitung gegeben. Hierauf wird das Bad mit neuen Elektroden und neuem Elektrolyten beschickt.

Beim Seriensystem, wie es HAYDN ausgearbeitet hat, und dessen Schaltung durch Figur 69 schematisch angedeutet wird, bestehen die Bäder aus Schieferplatten. Die Elektroden werden mit ihren Längsseiten in Holzleisten eingelegt, und mit diesen zwischen die Längswände einer Zelle dicht hintereinander eingeklemmt, so daß sie nur um die Breite einer Holzleiste, d. h. um etwa 1 cm auseinanderstehen, wie es die umstehende Figur 70 anzeigt. Jede einzelne Zelle bekommt mehr als 100 solcher Elektroden. Die an einem Ende befindliche Kathode ist aus Kupfer,

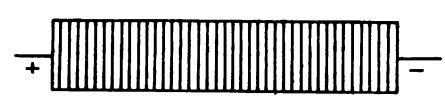


Fig. 69.

[1]) Die gesamte zur Raffination von 1 Tonne Kupfer erforderliche Kraft ist hierdurch noch nicht gegeben, da zur Laugenbewegung und -erwärmung sowie zum mechanischen Transport der Anoden und Kathoden sowie endlich für deren Einschmelzen noch Kraft erfordert wird.

die Anode dagegen aus Blei, so daß in dem der Anode zunächst liegenden Abschnitt jeder Zelle die Richtigstellung von Schwefelsäure- und Kupfersulfatkonzentration vor sich geht. Von solchen Zellen sind immer je 6 unter sich parallel geschaltet zu einem Bade vereinigt, einfach in der Weise, daß ein großer Schiefertrog durch Schieferplatten in 6 Längsabteile geteilt ist; eine große Reihe solcher Bäder ist dann in Hintereinanderschaltung an die Dynamomaschine angeschlossen.

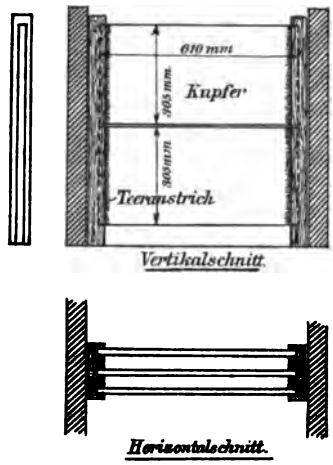


Fig. 70.

Von den Mittelelektroden dient die der Kathode zugewandte Seite als Anode, und auf der anderen Seite wird das Elektrolytkupfer aus der folgenden Zellabteilung niedergeschlagen. Da die Elektrodenentfernung hier viel geringer ist als beim Multiplensystem, beträgt die Spannung zwischen einem Paar aufeinander folgender Elektroden, welches dem Einzelbade bei jenem entspricht, nur 0,13 Volt bei 40 bis 50°, d. h. je 1 Bad, welches in jeder Zelle etwa 130 Mittelelektroden enthält, bekommt 17 Volt, und, bei der Stromdichte von 190 Amp/qm und der Größe der Einzelelektrode von 0,36 qm, 410 Ampere. Da die Stromausbeute des Seriensystems wegen erhöhter Möglichkeit von Nebenschlüssen zwar geringer als beim Multiplensystem ist, aber immerhin 90% beträgt, so ist hier die zur Erzeugung von 1 Tonne Elektrolytkupfer an den Klemmen der Bäder erforderliche elektrische Energie nur etwa 60 bis 70% der dort gebrauchten. Es kommt hinzu, daß die sehr kompendiösen Bäder nach der Serienschaltung auf sehr viel weniger Raum eine bestimmte Kupfermenge zu erzielen erlauben als die Bäder mit Parallelschaltung und außerdem sehr viel weniger Lauge bedürfen als diese. Aber gerade deswegen muß, um lokale Verarmung an Kupfer oder zu starkes Ansteigen der Verunreinigungen zu verhüten, die Laugenbewegung außerordentlich viel schneller und auch die Laugenerneuerung wohl öfter als dort geschehen, wodurch ein Teil der Ersparnis wieder aufgehoben ist. Dies ist noch mehr dadurch der Fall, daß die Elektroden, um auf der Anodenseite ganz gleichmäßig angegriffen zu werden, nach dem Verlassen der Gießform noch durch eine Walzenstrecke gesandt und gehämmert werden müssen. Da sie bei Reihenschaltung nur auf einer Seite angegriffen werden, macht man sie erheblich dünner (5 bis 8 mm) als beim Multiplensystem, so daß sie nach etwa zwei Wochen verbraucht sind. Alsdann bleibt nur der vom Holzrahmen bedeckte Teil übrig, von dem das niedergeschlagene Kathodenkupfer leicht entfernt wird. Würde ein ungleichmäßiger Angriff der Anode erfolgen, so könnten einzelne, nachher schwer vom Elektrolytkupfer entfernbare Teile derselben zurückbleiben, während an anderer Stelle von der ursprünglichen Elektrode nicht mehr bedeckte Teile des Elektrolytkupfers zur Anode werden und wieder in Lösung gehen könnten. Vermindert man aber solche Störungen durch gute mechanische Vorarbeit an den Elektroden, so zeigt das Seriensystem manche Vorzüge, zumal es ohne Kathoden arbeitet und fast alle auf Blankhalten der vielen Kontakte des Multiplensystems verwendete Arbeit zu ersparen gestattet. Trotzdem wird die Serienschaltung, wohl wegen der größeren Betriebserfahrung, welche erforderlich ist und wechselndem Anodenmaterial immer wieder anzupassen ist, nur auf der kleineren Zahl der amerikanischen Werke angewendet, während der größere Teil derselben sowie alle europäischen Kupferraffinerien nach dem Multiplensystem arbeiten.

Das Ergebnis der elektrolytischen Raffination ist Elektrolytkupfer von hoher Reinheit, wie es folgende Analysen zeigen:

	I	II	III
Cu	99,9937%	99,95 %	99,96 %
As	—	0,0012%	0,0009%
Sb	0,0008%	0,0033%	0,0023%
Ag	0,0040%	0,0003%	0,0001%.

Als zweites Produkt wird der die Edelmetalle des Rohkupfers enthaltende Anodenschlamm gewonnen, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen gekennzeichnet ist:

	I[1])	II[1])	III	IV
Cu	11,010%	13,820%	41,0 %	18,0 %
Ag	53,894%	55,150%	21,0 %	45,0 %
Au	0,296%	0,198%	0,05%	0,114%
Pb	0,910%	2,070%		
Bi	3,930%	0,340%		
Sb	6,250%	2,440%		
As	2,107%	1,090%		
Se	0,394%	0,718%		
Te	1,174%	0,892%		
SO_4	5,268%	10,680%		
H_2O	2,365%	2,604%		
Fe		0,800%		

Von den hier angegebenen Materialien wurden Schlamm III und IV bei ganz der gleichen Art der Elektrolyse erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß die Anode zu III unmittelbar vom Konverter kam, die zu IV aber zunächst noch oxydierend geschmolzen und gepolt wurde, wodurch sie eine gleichmäßigere Struktur erhielt und gleichmäßiger, ohne starken Abfall, gelöst wurde. Die Stromdichte bei der Gewinnung obiger Schlämme war stets eine hohe; bei der früher in den europäischen Raffinerien allgemein üblichen, niedrigen Stromdichte dürfte der Kupfergehalt stets erheblich über den bei I, II und IV herrschenden Werten liegen.

Die Aufarbeitung des Anodenschlammes geschieht in der Weise, daß er unter Einblasen von erhitzter Luft mit Schwefelsäure 1 : 4 gekocht wird, bis dadurch *Cu*, *As*, *Bi* und *Sb* tunlichst gelöst sind. Die letzten Anteile von *Bi* und *Sb* werden zusammen mit *Pb* auf einem Treibherde verschlackt. Die zurückbleibenden Edelmetalle werden durch schmelzenden Salpeter von *Se* und *Te* befreit und gelangen dann in die elektrolytische Silberscheidung. Die als Nebenprodukt gewonnenen selensauren Salze finden in der Glasfabrikation reichlich Verwendung, da die vom Selen dem Glase erteilte Rosafärbung sehr vollkommen komplementär mit dem Eisengrün ist und daher ein ausgezeichnetes Entfärbungsmittel für Glas bildet. Für das in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt gewonnene Tellur hat sich eine Nutzanwendung allem Anschein nach noch nicht gefunden.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden ist vielfach versucht worden, doch nur mit beschränktem Erfolge. Nachdem die Versuche, Kupfersteine unmittelbar als sich lösende Anode[2]) zu benutzen, gescheitert waren, gingen SIEMENS & HALSKE dazu über, Kupferkies auszulaugen und der erhaltenen Lösung unter Anwendung von Kohlenanoden elektrolytisch ihren Kupfergehalt zu entziehen.

[1]) E. KELLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 19, 778 (1897).

[2]) Über das Verhalten von Anoden aus Kupfersulfür s. J. EGLI, Zeitschr. anorg. Ch. 30, 18 (1903); J. BERNFELD, Zeitschr, phys. Ch. 25, 46 (1898).

Das Verfahren[1]) war als das folgende gedacht: Der Kupferkies $3\,Cu_2S$, Fe_2S_3 wird in feingepulvertem Zustande vorsichtig so weit abgeröstet, daß er aus Kupfersulfür und kaum löslichem Eisenoxyd besteht, und wird alsdann mittels einer stark sauren Lösung von Ferrisulfat ausgelaugt, wobei sich folgende Umsetzungen abspielen:

$$Cu_2\,S + 2\,Fe_2\,(SO_4)_3 = 2\,Cu\,SO_4 + 4\,Fe\,SO_4 + S\ .$$

Die filtrierte Lösung wird in die Bäder gepumpt. Diese sind flache verbleite Holzkästen, in welchen die Elektroden horizontal liegen. Die Kathoden sind auf der unteren Seite von Brettern befestigte Kupferbleche. Die unter ihnen am Boden des Bades befindlichen Anoden bestehen aus einer Reihe von parallelen Kohlenstäben, welche an ihren Enden durch zwei Bleileisten zusammengehalten werden und den Strom zugeführt erhalten. Zwischen den Elektroden ist ein Diaphragma aus Juteleinwand ausgespannt. In solchem Bade wird an der Kathode der Elektrolyt entkupfert, während an der Anode das Ferrosulfat der Lösung zu Ferrisulfat oxydiert wird. Durch diesen Vorgang kommt es an der Anode nicht zur Sauerstoffentwicklung, und es wird so viel an Spannung gespart, daß die Badspannung bei 0,7 Volt zu halten ist. Da nun hierbei das für die Auslaugung erforderliche Ferrisulfat zurückgebildet ist, kann der Elektrolyt ohne weiteres zum Auslaugen neuen Erzes verwendet werden, er beschreibt also einen fortwährenden Kreislauf.

So sinnreich dies Verfahren, das auch im kleinen Maßstabe gut verlief, erdacht ist, so hat es sich doch nicht im Großbetriebe bewährt. Einerseits ist wohl kaum die Röstung glatt in der gedachten Weise durchzuführen, es kann auch Kupferoxyd entstehen, welches allmählich die Schwefelsäure neutralisiert und basisches Ferrisulfat fällt; vor allem aber sind die Arbeit des Auslaugens des Röstgutes und das Filtrieren des Schlammes Vorgänge, deren Geschwindigkeit keineswegs beliebig hoch gesteigert werden kann, sondern an ihre eigenen, bestimmten Gesetzmäßigkeiten gebunden ist. Für die Elektrolyse dagegen, welche mit konstanter Stromstärke durchzuführen ist, muß in jedem Augenblick ein bestimmtes Lösungsvolumen von immer gleicher Konzentration geliefert werden. Ist dies nicht der Fall, so entsteht an der Kathode unreines Kupfer oder Wasserstoff, und an der Anode wird Sauerstoff frei, zerstört die Anode, und die Badspannung steigt sehr erheblich. Die für das Verfahren kennzeichnende innige Verknüpfung zweier in ihren Gesetzen so verschiedenen Vorgänge wie der der Erzlaugerei und der Elektrolyse dürfte wesentlich seine Erfolglosigkeit im großen veranlaßt haben.

Das gleiche dürfte über ein Verfahren von HÖPFNER zu sagen sein. Hierbei wird beabsichtigt, Kupfersulfür mit Hilfe einer Kupferchlorid enthaltenden Kochsalzlösung aufzulösen: $2\,CuCl_2 + Cu_2\,S = 4\,CuCl + S$; das entstandene Kupferchlorür wird durch das Chlornatrium in Gestalt eines komplexen Salzes in Lösung gehalten; diese wird durch Kupfer von einem kleinen Silbergehalt befreit, worauf durch Kalk andere fremde Metalle als Hydroxyde niedergeschlagen werden. Die Bäder sind durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt. Der Elektrolyt durchfließt erst alle Kathodenabteile und gibt hier einen Teil seines Kupfers ab, und zwar, da dieses wesentlich in einwertiger Form vorhanden, auf eine bestimmte Stromstärke in etwa doppelt so großer Menge als aus Sulfatlösung[2]). In den Anodenabteilen wird das verbliebene Kupferchlorür in Kupferchlorid verwandelt und dadurch die Badspannung auf 0,8 Volt gehalten und dem Elektrolyten sein Lösungsvermögen für Kupfersulfür wieder erteilt. Es ist also auch hier an einen dauernden Kreislauf der Lösung zwischen Laugerei und Elektrolyse gedacht.

[1]) D. R. P. 42243, 48959 (1886). M. THOMPSON, Elektroch. Ind. 2, 225 (1904).

[2]) Über die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus Chlorid- bzw. Chlorürlösung s. A. COEHN und O. LENZ, Zeitschr. Elektroch. 2, 25 (1895) und J. EGLI a. a. O. sowie u. S. 288.

Wenn auch nicht geleugnet werden darf, daß für bestimmte Verhältnisse schließlich durch langwierige und kostspielige Versuche die Arbeitsweise so organisiert werden kann, daß auch solche Verfahren technisch lebensfähig werden, so kann ihnen doch eine größere Bedeutung nicht zukommen, da ihre Durchführbarkeit an das Zusammentreffen von allzuviel Bedingungen geknüpft ist. Unter veränderten Verhältnissen, z. B. für neue Erze, werden diese Bedingungen stets durch Versuche im großen wieder miteinander in Einklang zu bringen sein, womit jedesmal neue mühselige und lange Vorarbeiten erforderlich sind.

Technisch viel günstiger liegen die Verhältnisse da, wo die Metallurgie so wie so bestimmte Mengen kupferhaltiger Lösungen liefert. Solche Laugen können, wenn sie Sulfat enthalten, mit Benutzung von Bleianoden ziemlich weitgehend elektrolytisch auf Reinkupfer verarbeitet werden.

c) Silber.

Die elektrolytische Raffination des bei den verschiedenen metallurgischen Prozessen oder aus dem Anodenschlamm der Kupferraffinerien gewonnenen Silbers zu Feinsilber und goldhaltigem Anodenschlamm hat die früher zur Gold-Silberscheidung benutzten Verfahren des Auslaugens des Silbers mittels starker Schwefelsäure oder Salpetersäure fast vollständig verdrängt. Denn bei der Elektrolyse erhält man nicht wie dort Salze des Silbers sondern in sehr einfacher Weise alsbald reines Metall, ohne daß es des Aufwandes von Säuren bedarf.

Die aus der Theorie sich ergebenden Grundsätze für die elektrolytische Silberraffination sind leicht zu übersehen. Um einen verhältnismäßig billigen und gutleitenden Elektrolyten zu haben, welcher nicht zur Abscheidung schwer löslicher Salze auf der Anode Anlaß gibt, ist man lediglich auf eine Silbernitratlösung angewiesen, welche, um möglichst wenig Silber dauernd im Betriebe zu haben, tunlichst verdünnt anzuwenden ist und zur Verminderung ihres Widerstandes einen Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure erhalten kann. Aus solcher Lösung fällt das Silber in Nadeln aus, welche schnell nach der Anode hinüberwachsen und Kurzschluß bilden, wenn sie nicht dauernd von der Kathode entfernt werden. Da sie hierbei auf den Boden des Elektrolysiergefäßes fallen, darf kein Anodenschlamm von der Anode ebenfalls auf den Boden des Bades gelangen. Es sind daher die Anoden durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt zu halten. Die Anoden enthalten außer Silber vor allem kleine Mengen Gold und Platin, welche völlig in den Schlamm gehen, und außerdem Kupfer, welches im Elektrolyten sich ansammelt. Bei der Potentiallage

$$Ag/n\text{-}AgNO_3 = -0{,}771 \text{ Volt}$$
$$Cu/n\text{-}Cu(NO_3)_2 = -0{,}308 \text{ Volt}$$

kann der Elektrolyt eine recht erhebliche Menge Kupfer gegenüber dem Silber aufnehmen, ohne daß dadurch die Anwendung einer hohen Stromdichte ausgeschlossen wäre, wie sie durch das Erfordernis, eine bestimmte Menge des teuren Anodenmaterials möglichst schnell aufzuarbeiten, bedingt wird.

Diese Grundsätze sind von MÖBIUS zuerst erkannt und bei der von ihm durchgebildeten Arbeitsweise benutzt worden, nach welcher zurzeit allgemein gearbeitet wird, in Deutschland in der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt und in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, wie in den nordamerikanischen Silberraffinerien.

Der hier benutzte Apparat[1]) ist der folgende: Als Bad dient ein langer, innen geteerter Holzbottich, welcher durch eine Anzahl Querwände in einzelne

[1]) Über einen anderen, ebenfalls von MÖBIUS für die elektrolytische Silberraffination konstruierten Apparat, welcher sich aber auf die Dauer im Gebrauch als zu kompliziert erwies, s. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 349 (1903) und L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektroch. 11, 15 (1905).

Abteilungen zerlegt wird. Diese bilden eine Reihe hintereinander geschalteter Bäder; die Stromzuführungen laufen in ähnlicher Anordnung wie es bei der Kupferraffinerie der Fall ist, auf den Längskanten der Bäder hin und tragen Querstangen, an denen abwechselnd Kathoden und Anoden aufgehängt werden. Figur 71 zeigt einen Längsschnitt durch einen Badteil, Figur 72 einen Querschnitt vor einer Anodenreihe. Die Kathoden *K* bestehen aus dünnen Feinsilberblechen, welche schwach eingeölt werden, damit das Abstreichen der Silberkristalle leicht vonstatten geht. Um dies zu bewirken, greifen über die Kathoden hölzerne Abstreicher *B*, etwa von der Gestalt von langarmigen Wäscheklammern, welche dauernd langsam hin und her bewegt werden. Die abgestreiften Silberkristalle fallen auf einen hölzernen Siebboden *C*, welcher täglich herausgenommen und entleert wird.

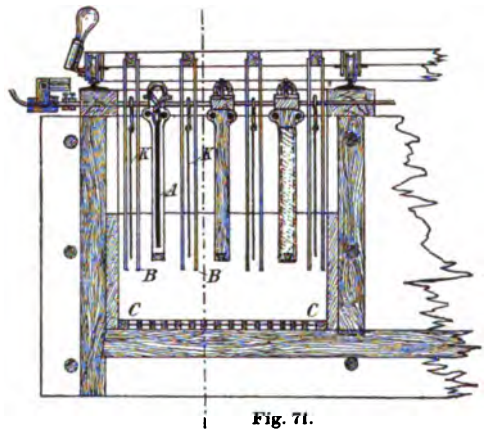


Fig. 71.

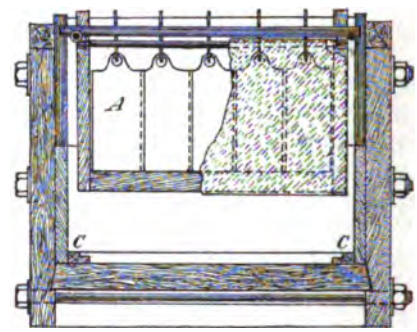


Fig. 72.

Als Anoden *A* dienen eine Anzahl etwa 1 cm starke Platten aus Rohsilber von ungefähr 95% Feingehalt, welche von einem auf beiden Seiten mit Segeltuch überspannten Holzrahmen umgeben sind. In diesem sammelt sich der Anodenschlamm an und wird jedesmal beim Einsetzen neuer Anoden entfernt.

Als Elektrolyt dient eine 0,5 bis 1,0% *Ag* enthaltende Silbernitratlösung mit 0,1 bis 1,0% freier Salpetersäure. Die Stromdichte an der Kathode beträgt 0,025 Amp/qcm (250 Amp/qm), die Badspannung etwa 1,5 Volt. Im Laufe des Prozesses reichert sich Kupfer in der Lösung an; seine Menge kann auf 4 bis 5% *Cu* im Elektrolyten ansteigen, ohne daß bei der genannten Stromdichte und bei lebhaftem Hin- und Hergang der Rührer mehr als einige Hundertel-Prozent Kupfer sich dem Feinsilber beigesellen. Immerhin hält man durch zeitweisen Ersatz eines Teils des Elektrolyten durch reine Silberlösung den Elektrolyten auf einem den Silbergehalt nicht wesentlich übersteigenden Kupfergehalt und ermäßigt, wenn dieser stärker wird, die Stromdichte auf 0,02 bis 0,015 Amp/qcm.

Ist der Elektrolyt anfangs eine einprozentige Silberlösung, so müßte, da eine dem an der Anode sich lösenden Kupfer äquivalente Silbermenge an der Kathode die Lösung verläßt, schon bei einem Kupfergehalt von $\frac{31{,}8}{107{,}9}$% der Elektrolyt silberfrei sein, wenn die kathodische Silberabscheidung mit theoretischer Stromausbeute verliefe. Da nun tatsächlich das Kupfer ohne allzustarke Verminderung des Silbergehaltes der Lösung in ihr sich anreichert, müssen kleine Stromverluste an der Kathode eintreten, welche etwa gleich dem zur anodischen Kupferauflösung dienenden Stromanteile sind. Diese können durch eine gelinde Reduktion der zugeführten Salpetersäure bedingt sein. Damit würde sich die Angabe erklären, daß man bei stärkerer Überhandnahme des Kupfers im Elektrolyten diesem etwas Salpetersäure hinzuzufügen hat, welche an sich wohl keinen Einfluß auf

den etwaigen Übergang von Kupfer in den Kathodenniederschlag ausüben kann.

Der Anodenschlamm enthält neben unvermeidlichen Silberresten wesentlich Gold und die Platinmetalle. Die ersteren entfernt man durch Kochen mit Salpetersäure, verarbeitet die dabei erhaltene Lösung auf Silbernitrat, schmilzt den Rückstand und gießt ihn zu Anoden für die elektrolytische Goldraffination.

d) Gold.

Die elektrolytische Raffination des bei den vorbesprochenen Prozessen verbleibenden sowie des auf anderen Wegen gewonnenen Rohgoldes macht sich nicht in der Weise bezahlt, daß, wie bei der Raffination des Kupfers und Silbers, kostbarere Bestandteile im Anodenschlamm gewonnen werden. Denn das Gold ist unter den hier in Betracht kommenden Metallen das teuerste. Aber gerade deshalb wird es wesentlich nach seinem „Feingehalt", d. h. seinem Gehalt an reinem Golde, bezahlt, und seine Verunreinigungen erscheinen dabei wertlos. Da sie jedoch zumeist aus recht wertvollem Material, aus Silber sowie aus Platin und den ihm ähnlichen Metallen, bestehen, so macht die Goldraffination sich dadurch bezahlt, daß sie die Gewinnung dieser Edelmetalle gestattet. Mit Rücksicht auf den hohen Preis des Goldes muß, um den Prozeß lohnend zu machen, der Zinsverlust durch das Verweilen des Goldes in den Bädern möglichst vermindert, d. h. es muß mit großer Schnelligkeit, also hoher Stromdichte, gearbeitet werden und mit möglichst geringem Goldgehalt des Elektrolyten.

Der Prozeß, dessen wissenschaftliche und technische Durcharbeitung von E. Wohlwill herrührt[1]), besteht darin, daß Rohgoldplatten in salzsaurer und heißer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure anodisch gelöst werden und das Gold auf Feinblechkathoden in kompakter Form niedergeschlagen wird. Das Gold, welches zumal bei niederer Temperatur aus Chloridlösungen leicht als lockeres Pulver vom Strome abgeschieden wird, wird um so dichter und fester, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind, und je höher diese, um so mehr müssen jene beiden gesteigert werden, um einen festen Kathodenniederschlag zu erzielen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Gehalt von 30 g Gold im Liter bei 0,1 Amp/qcm (1000 Amp/qm) bei etwa 70° für Erzielung eines guten Kathodenniederschlages ausreichend ist.

Sehr verwickelt liegen die Verhältnisse an einer Goldanode, und zwar nach zwei Richtungen: einerseits bezüglich der Möglichkeit des Auftretens freien Chlors an ihr, andererseits im Hinblick auf die Wertigkeit, mit der das Gold sich anodisch löst.

Dient als Elektrolyt eine wässerige Lösung von reinem $AuCl_3$, so entsteht an der Anode wesentlich Sauerstoff, denn eine solche Lösung enthält, wie die Untersuchungen von W. Hittorf und H. Salkowsky[2]) ergaben, nach ihrer Leitfähigkeit und den Überführungserscheinungen die Säure H_2AuCl_3O, deren Anion $AuCl_3O''$ bei der anodischen Entladung kein Chlor sondern Sauerstoff gibt. Auch in einer Lösung der Goldchlorwasserstoffsäure, deren Anionen $AuCl_4'$ nur mit wenig Au''' und Cl' im Gleichgewicht $AuCl_4' \rightleftarrows Au''' + 4\,Cl'$ stehen, entsteht an der Anode reichlich Sauerstoff, welcher sie wohl passiv macht (vgl. S. 223), so daß die gleichzeitige Entladung von Chlorionen zu freiem Chlor stattfindet. Dessen Auftreten kann aber vollkommen vermieden werden, wenn man dem Elektrolyten einen Zusatz von Salzsäure erteilt. Deren H' vermindern die Dissoziation von $HAuCl_4$, also die Konzentration der $AuCl_4'$, während reichlich Cl' an der Anode zur Entladung verfügbar sind. Immerhin ist die Trägheit des Goldes zur Ionenbildung auch jetzt noch vorhanden und muß, je schneller, also bei je höherer Strom-

[1]) Zeitschr. Elektroch. 4, 379, 402, 421 (1898); Elektroch. Ind. 2, 221 (1904). Vgl. K. Tuttle, Elektroch. Ind. 1, 157 (1903).

[2]) Zeitschr. physik. Ch. 28, 546 (1899).

dichte, sie erfolgen soll, bei gegebenem Gehalt des Elektrolyten an freier Salzsäure durch Temperatursteigerung überwunden werden. Es gibt daher für jeden Salzsäuregehalt und jede Temperatur des Bades eine Grenze der Stromdichte, oberhalb deren an der Anode freies Chlor entweicht. Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei einem Salzsäuregehalt von etwa 3% und bei 70° Stromdichten von 0,1 bis 0,3 Amp/qcm zulässig sind, ohne daß Chlorentwicklung eintritt. Man kann also unter solchen Bedingungen die Elektrolyse bei 1000 Amp/qm beginnen, ohne befürchten zu müssen, daß mit allmählichem Verbrauch der Anoden, also bei Verminderung ihrer Größe und dadurch bewirkten Steigerung der anodischen Stromdichte, an ihnen Chlor frei wird.

Bezüglich der Wertigkeit, mit welcher Gold anodisch sich löst, verhält sich dieses Metall, wie schon oben (S. 216) hervorgehoben, ganz analog dem Kupfer. Aus dem Umstande, daß Gold in reiner Goldchlorwasserstoffsäure sich zu Aurochlorid löst, und andererseits eine salzsaure Lösung von Aurochlorid unter Goldabscheidung Aurichlorid bilden kann, ergibt sich, daß in einer mit Gold in Berührung befindlichen salzsauren Goldlösung das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ besteht. Über eine genauere Kenntnis dieses Gleichgewichtes, wie wir sie für die Kupfersulfatlösungen haben, verfügen wir zwar zur Zeit noch nicht, doch wird man nach dem, was über die Beständigkeit der Lösungen von Goldchlorid und Goldchlorür bekannt ist, sagen dürfen, daß in diesem Gleichgewicht das dreiwertige Gold erheblich überwiegen dürfte. Dann ist auch hier, analog wie bei Kupfer in Kupfersulfat, das Potential $Au|Au^{\cdot\cdot\cdot}$ positiver als das Potential $Au|Au^{\cdot}$, gleiche Konzentration der beiden Ionenarten vorausgesetzt. An einer in eine Aurilösung tauchenden Kathode wird daher der Strom zunächst so viel $Au^{\cdot}$ durch Reduktion von $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ bilden, bis das der an der Kathode herrschenden $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, und dann werden $Au^{\cdot}$ und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ in diesem Mengenverhältnis gefällt bzw. die ersteren immer neu gebildet werden, so daß die Menge des an der Kathode niedergeschlagenen Goldes dieselbe ist, als würden hier nur $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ entladen (d. h. 2,450 g Gold für 1 Amp/Std.). An der Anode aber, deren Potential bei höherer Stromdichte verhältnismäßig stark negativ ist, wird mehr $Au^{\cdot}$ in die Lösung gehen, als mit dem $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt des Gesamtelektrolyten im Gleichgewicht sein kann. Kann nun die so anodisch entstandene Lösung, ohne daß in ihr das Gleichgewicht sich von selbst einstellt, an die Kathode gelangen, so wird hier der Strom durch Entladung von $Au^{\cdot}$ das Gleichgewicht wiederherstellen, d. h. er wird mehr Gold niederschlagen, als er aus einer im Gleichgewicht befindlichen salzsauren Goldlösung fällen würde. Beim Kupfer waren es die Schnelligkeit, mit welcher eine mit Kuprosulfat übersättigte Lösung sich ins Gleichgewicht einstellt, sowie die Oxydation des Kuprosulfats durch den Luftsauerstoff, welche ein erhebliches Übergreifen der anodischen Nebenvorgänge in die Kathodenerscheinungen verhinderten. Da das Goldchlorür luftbeständig ist, so fällt hier die letztere Wirkung fort, und es wird dadurch auch eine Anreicherung des Goldchloridgehaltes im Elektrolyten auf Kosten von Salzsäure vermieden. Die freiwillige Goldabscheidung aus einer an Goldchlorür überreichen Lösung erleidet aber allem Anschein nach leicht starke Verzögerungen. Wohlwill fand, daß eine von der Anode her reichlich mit Goldchlorür versehene Goldchloridlösung auf einem in sie eintauchenden stromlosen Goldblech einen erheblichen Goldniederschlag verursachte. Hier also löste das Goldblech einen in der Lösung herrschenden metastabilen Zustand aus. Da dieser stets mehr oder weniger beständig ist, so erfolgt die Umlagerung: $3\,Au^{\cdot} \rightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ hier nicht allein dicht an der Anode, wie beim Kupfer, sondern durch die ganze Flüssigkeit, und reichliche Mengen von $Au^{\cdot}$ gelangen an die Kathode. Es tritt hier also das Gold mit einem um so höher scheinenden Äquivalentgewicht auf, je mehr $Au^{\cdot}$ über die im Gleichgewicht herrschende Konzentration hinaus in der Lösung geblieben ist. Da nun das an der Anode gemäß

deren Potential sich einstellende Gleichgewicht von der Au'''-Konzentration der Lösung bedingt ist, indem nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{(c_{Au'})^3}{c_{Au'''}}$ für eine bestimmte Temperatur konstant sein muß, aber die Au'''-Konzentration wiederum von der Konzentration der freien Salzsäure abhängt, und ferner das Gleichgewicht $3\,Au' \rightleftarrows Au''' + 2\,Au$ aller Wahrscheinlichkeit nach, seine Einstellungsgeschwindigkeit aber sicher von der Temperatur beeinflußt ist, so folgt, daß das Gold unter wechselnden Bedingungen mit recht verschiedenen Äquivalentgewichten an der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen werden kann.

Nach der Theorie muß, je negativer das Anodenpotential, also je höher die Stromdichte ist, um so mehr Au' dicht an der Anode im Elektrolyten entstehen. Hiermit im scheinbaren Widerspruch steht es, daß WOHLWILL fand, daß gerade bei hoher Stromdichte auf eine gegebene Strommenge am wenigsten Gold anodisch gelöst und kathodisch niedergeschlagen wird und auch am wenigsten Goldpulver sich sekundär aus der Lösung abscheidet. Es ergab sich z. B. für eine 30 g Au und 50 bzw. etwas mehr ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 im Liter enthaltende 65 bis 70° heiße Lösung

für die Stromdichte	Kathodenzunahme für 1 Amp Std.	Anodenabnahme für 1 Amp Std.
0,15 Amp/qcm	2,48 g	2,57 g
0,074 „	2,49 bis 2,56 g	2,77 bis 2,84 g
0,06 „	2,64 bis 2,90 g	3,1 bis 3,26 g.

Es folgt aber aus diesem Tatbestande nur, daß bei hoher Stromdichte weniger Au' von der Anode fort in die Lösung gelangen als bei niederer. Diese verwickelten, denjenigen bei der Kupfersulfatelektrolyse ganz entsprechenden, Verhältnisse sind wohl auch hier dadurch hervorgerufen, daß metastabile Zustände um so schneller in das Gleichgewicht sich einstellen, je weiter sie von diesem entfernt sind, daß also gerade bei hoher Stromdichte die unmittelbar an der Anode entstandene, sehr Au'-reiche Lösung besonders nahe an der Anode sich von selbst erheblich entgolden muß. Das dicht auf der Anode abgeschiedene Gold kann dann mit anderem Golde wieder in Lösung gehen. Hiermit im Einklange steht es, daß an ganz glatter Anode, von welcher die zunächst entstandene goldreiche Lösung besonders schnell in den übrigen Elektrolyten gelangen kann, mehr Au' in die Lösung übertritt, als unter sonst gleichen Umständen an bereits angefressener, rauher Anode.

Als Verunreinigungen der Rohgold-Anode[1]) kommen Silber, Blei, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Betracht. Das erstere geht dabei in Chlorid über und fällt in den Schlamm; damit dies geschieht, und nicht das Chlorsilber die Anode in dichter Schicht überzieht und deren Auflösung stört, darf die Anode nicht mehr als 5 % Silber enthalten. Das Blei geht als Chlorid in Lösung und wird durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt. Platin und Palladium gehen mit dem Golde in Lösung, während die anderen Platinbegleiter im Anodenschlamm verbleiben. Jene beiden Metalle, von denen das Platin meist stark überwiegt und an der Kathode schwerer abgeschieden wird als das Gold, reichern sich im Elektrolyten allmählich an, während dieser an Goldgehalt verarmt. Hält man letzteren durch öfteres Nachtragen reiner Goldchlorwasserstoffsäure konstant, so kann das Platin auf das Doppelte des Goldgewichtes, also bis 50 bis 60 g in 1 Liter, das Palladium aber nur bis zu 5 g im Liter angereichert werden, ohne daß diese Metalle in das kathodische Gold mit übergehen. Bei solcher Konzentration wird der Elektrolyt abgezogen und auf Platin bzw. auch auf Palladium verarbeitet, indem zunächst

[1]) D. R. P. 90276 u. 90446 (1896). S. a. Zeitschr. Elektroch. 3, 316 (1897).

das Gold durch Einleiten von schwefliger Säure, alsdann das Platin durch Fällen mit Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden wird. Dem eingedampften Filtrat wird das Palladiumchlorür durch Ammoniak entzogen, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure als Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ gefällt.

Die Ausführung der Goldraffination geschieht auf nur kleinem Raume. Als Bäder dienen je nach der zu raffinierenden Goldmenge 10 bis 30 Liter fassende Porzellangefäße, welche in kupferne, durch Gas oder Dampf heizbare Wasserbäder eingebaut sind. Jedes dieser hintereinander geschalteten Bäder enthält mehrere unter sich parallel geschaltete Kathoden- und Anodenreihen. Die Stromzuführung geschieht, um die unter dem Einfluß auch schwach chlorhaltiger Dämpfe entstehenden, lästigen Auswitterungen von Kupfersalzen auf kupfernen Leitungen zu vermeiden, mittels silberner, mit einem dünnen und glatten Überzug von Chlorsilber sich umkleidender Leitungen, an denen als Anoden eine Anzahl etwa 5×12 qcm große, 4 bis 5 mm starke Platten aus Rohgold und dünne Feingoldbleche von etwa gleicher Oberfläche als Kathoden frei eingehängt werden. Der Elektrolyt ist der nach den oben erörterten Erfahrungen gewonnene, d. h. eine etwa 3% freie Salzsäure enthaltende Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit 30 bis 40 g Gold im Liter. Man arbeitet bei 60 bis 70° und 1000 Amp/qm, wozu etwa 1 Volt Badspannung erforderlich ist. Die Bewegung des Elektrolyten geschieht mittels mehrerer, durch einen Elektromotor angetriebener gläserner Rührer oder durch Lufteinblasen.

Der Anodenschlamm, also Chlorsilber, Bleisulfat, Rhodium, Iridium, Ruthenium und vor allem das im ganzen Elektrolyten aus dem Goldchlorür sich abscheidende Goldpulver, welches etwa 10% des gelösten Anodengoldes beträgt, fallen durch einen Siebboden auf den Grund der Bäder und sammeln sich hier an, bis sie entfernt und ihrerseits verarbeitet werden. Dazu führt man das Bleisulfat zunächst mittels Alkalikarbonat in Bleikarbonat über, zieht dieses mit Salpetersäure aus und erhitzt den Rückstand so weit, daß man das geschmolzene Chlorsilber von den Edelmetallen abgießen kann. Diese werden dann wieder zu neuen Anoden gegossen und in besonderen Bädern systematisch zu reinem Golde und immer goldärmerem Schlamm raffiniert, bis schließlich durch Extraktion desselben mit verdünntem Königswasser reichliche Mengen der Platinmetalle als Rückstand gewonnen werden können.

Das an der Kathode erhaltene Feingold hat einen Feingehalt von $^{998}/_{1000}$ bis $^{1000}/_{1000}$.

Die Goldgewinnung mit unlöslichen Anoden wird im kleineren Maßstabe betrieben bei der Abscheidung der geringen, meist nicht mehr als 0,1% betragenden, im Platinerz vorhandenen Goldmengen, deren vollständige Gewinnung auf anderem Wege nicht tunlich ist. Der erste, auch das meiste Platin enthaltende, mittels Königswasser gewonnene Auszug des Erzes wird mit kleiner Stromdichte mehrere Tage zwischen Platinelektroden elektrolysiert, wobei sich sein Goldgehalt als braunes, leicht entfernbares Pulver vollständig auf den Kathoden niederschlägt.

In sehr großem Maßstabe findet die Elektrolyse Anwendung für die Entgoldung der Goldcyanidlaugen[1]), welche bei der Extraktion des Goldes aus den in Südafrika, Westaustralien und Nordamerika in großen Mengen, aber mit meist sehr geringem Goldgehalt (z. B. 10 bis 20 g *Au* in 1 Tonne Erz), vorkommenden Erzen erhalten werden. Bei ihrer Aufarbeitung[2]) werden diese in

[1]) S. a. M. von Uslar und G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle bei W. Knapp.

[2]) Der Beschreibung liegt zugrunde eine auf der Pariser Weltausstellung 1900 im Betrieb vorgeführte Versuchsanlage nach dem in Transvaal ausgeführten Verfahren von Siemens & Halske. Vergleiche Zeitschr. Elektroch. 7, 191 (1900). Vergleiche auch Butters, Electrochem. Ind. 2, 53: E. M. Hamilton, ebenda 2, 131; A. Dixon u. M. Torrente, ebenda 2, 215 (1904).

fein gepochtem Zustande durch Wasser zunächst über eine stark amalgamierte, ein wenig schräg liegende Kupferplatte hinweggeführt, welche die größeren Goldflitterchen (etwa 50% des Goldgehalts) durch Bildung von Goldamalgam zurückhält. Das feinstverteilte Gold des Erzes aber entgeht der Amalgamation mangels genügender Berührung mit dem Quecksilber. Der von der Kupferplatte kommende Erzschlamm wird von einem schwach ansteigenden Bande ohne Ende erfaßt und weiter geführt; die schwereren Erzteile rollen von ihm herab und werden als sogenannte Concentrates, etwa 10% des Erzes, für sich aufgefangen, während der leichtere Schlamm in Sammelgefäße geführt wird. In diesen läßt man den größeren Teil des Schlammes sich absetzen; die so gewonnenen Tailings bilden etwa die Hälfte des ganzen Erzes und führen etwa 25% seines Goldgehaltes. Die von den Tailings abfließende Trübe, welche noch etwa 12% des Erzes, die Slimes, mit 10% seines Goldgehaltes mitführt, wird abgezogen und für sich verarbeitet.

Diesen drei Fraktionen des Erzschlammes wird, wie W. v. SIEMENS feststellte, das Gold leicht mittels ganz verdünnter Cyankalilösung entzogen, welche gerade auf das durch seine allzufeine Verteilung der Amalgamation entgehende Gold ziemlich schnell einwirkt, während das dieser unterliegende Gold vom Cyankali nur langsam völlig gelöst werden würde. Die Auslaugung der Concentrates und der Tailings erfolgt bei dem wesentlich von SIEMENS & HALSKE durchgearbeiteten Verfahren in Filterbottichen mit einer 0,1 bis 0,05% *KCN* enthaltenden Lösung in einigen Wochen bzw. in 5 bis 7 Tagen, die der Slimes mit 0,01prozentiger *KCN*-Lösung in wenigen Stunden in großen und tiefen Behältern, in denen man das extrahierte Erz von der Lösung abdekantiert.

Der bei der Wechselwirkung von Gold und Cyankali sich abspielende Vorgang ist von G. BODLÄNDER[1]) klargestellt, welcher nachwies, daß hierbei der Luftsauerstoff eine ausschlaggebende Rolle spielt:

$$2\,Au + 4\,K^{\cdot} + 4\,CN' + 2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + O_2 = 2\,Au(CN)_2' + 4\,K^{\cdot} + 2\,OH' + H_2O_2,$$

und dabei, wie so oft bei der Oxydation von Metallen bei Gegenwart von Wasser, zunächst Wasserstoffperoxyd erzeugt. Dieses hilft seinerseits weiteres Gold aufzulösen:

$$2\,Au + 4\,K^{\cdot} + 4\,CN' + H_2O_2 = 2\,Au(CN)_2' + 4\,K^{\cdot} + 2\,OH' \quad .$$

Indem also das Gold als Kaliumgoldcyanür in Lösung geht, wird die Flüssigkeit entsprechend alkalisch. Die Geschwindigkeit der Cyanidlaugerei hängt von der Gegenwart genügender Sauerstoffmengen ab; es ist also während der Extraktion für gutes Durchlüften des Erzes und der Lösung zu sorgen. Auch kann man die Lösungsgeschwindigkeit vergrößern, wenn man der Lösung kleine Mengen von Oxydationsmitteln, wie Nitrobenzol, Ferricyankalium, oder, wie es sich bei gewissen australischen Erzen als sehr wirksam erwiesen hat, Bromcyan zusetzt. Dadurch sollen auch die von bloßem Cyankali nur schwer angreifbaren Goldtelluride, welche in manchen Erzen vorkommen, schnell zersetzt werden. Eine möglichste Beschleunigung der Lösungsprozesse ist noch deshalb wichtig, weil der in den Erzen nie fehlende Pyrit langsam vom Luftsauerstoff auch zu Ferrisulfat oxydiert wird, und dieses unter Erzeugung von Berliner Blau zu Cyanverlusten Anlaß gibt.

Die erhaltenen großen Mengen (etwa 80 cbm für 100 Tonnen tailings entsprechend 800 bis 1000 g *Au*) der Kaliumgoldcyanürlösung gelangen, nachdem sie ein Sandfilter durchflossen haben, zur Elektrolyse, welche wegen des sehr kleinen Goldgehaltes der Lösung mit ganz geringer Stromdichte, $3 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Amp/qcm (0,3 bis 0,5 Amp/qm), zu betreiben ist. Auch bei dieser wird nur der größere Teil des Goldes in kurzer Zeit abgeschieden, während die letzten Anteile, wenn sie überhaupt abscheidbar sind, mit nur sehr geringer Stromausbeute unter

[1]) Zeitschr. angew. Ch. 1896, 583.

lebhafter Wasserstoffentwicklung erhalten werden können. Man führt auch eine völlige Entgoldung der Lösungen nicht durch, sondern leitet die letzteren, nachdem sie des größten Teiles, bis 80%, ihres Goldgehaltes beraubt sind, nach Ergänzung der während der Elektrolyse an der Anode eingetretenen Cyanverluste wieder auf neu auszulaugende Erzteile.

Die Elektrolysiergefäße sind lange, rechteckige Tröge aus Eisen, welche durch doppelte Zwischenwände in eine Anzahl Abteilungen zerlegt sind. Von den Doppelzwischenwänden steht die eine auf dem Boden des Troges und reicht nur bis unter das Niveau der Lauge, die andere überragt dieses, endet aber über dem Badboden. Der Elektrolyt wird in die erste Abteilung so eingeführt, daß er von unten in ihr aufsteigt. Er fließt dann über die erste Scheidewand nach unten und steigt unter der zweiten im nächsten Abteil wieder empor und durchströmt so auf- und absteigend in 24 Stunden das ganze Bad. Auf den Rändern der aus den Bädern herausragenden Zwischenwände liegen, parallel zur Längsachse des Bades, die die Elektroden tragenden Stromzuführungen; in jedem Bade sind alle Kathoden und Anoden unter sich parallel geschaltet, die Badspannung beträgt 1,75 bis 2,0 Volt. Als Kathoden hängen eine große Zahl dünne, spiralig gewundene Bleibleche im Bade, als Anoden dienen in den Anlagen von Siemens & Halske Eisenbleche, welche infolge der Bildung von Berliner Blau einer langsamen Zerstörung anheimfallen; in Nordamerika haben sich Anoden aus Acheson-Graphit und auch Bleisuperoxydanoden gut bewährt. Alle Monate werden die Kathoden, auf denen das Gold sich fest abscheidet, aus dem Bade entfernt und durch neue ersetzt. Für das Festhaften des Goldes an den Kathoden ist es unerläßlich, daß keinerlei suspendierte Stoffe im Elektrolyten sich befinden, da, wenn solche vorhanden, stets Teile von ihnen auf der Kathode sich niederschlagen und lockere Goldabscheidung veranlassen. Von diesen Bädern befinden sich hintereinander geschaltet so viele, daß sie zusammen die Tagesproduktion an Cyanidlauge aufnehmen können und zwar so, daß jedes Bad für sich frische Lösung enthält und die entgoldete an Sammelbassins abgibt.

Die mit Gold bedeckten Kathoden werden eingeschmolzen und einem Treibprozeß unterworfen, wobei ein aus 85 bis 90% Gold, im übrigen aus Silber nebst kleinen Mengen Blei bestehendes Rohgold gewonnen wird, welches — bei einem 5% überschreitenden Silbergehalt nach Zusammenschmelzen mit anderweitig gewonnenem reineren Golde — zur Raffination geht, während aus der erhaltenen Bleiglätte das Blei für die Kathoden zurückgewonnen wird.

e) Zinn.

In der Metallurgie des Zinns spielt die Elektrolyse eine wichtige Rolle bei der Entzinnung von Weißblechabfällen.[1]) Werden diese, ein an sich wertloses, in großen Mengen bei der Weißblechverarbeitung abfallendes Material, in Natronlauge zu Anoden gemacht, so wird der 2 bis 3% ihres Gewichts betragende Zinngehalt gelöst und vom Strome an der Kathode wieder niedergeschlagen, während das Eisen seine Passivität betätigt und in entzinntem Zustande, und dadurch wieder verwertbar geworden, zurückbleibt. Es handelt sich also um ein ökonomisch sehr wichtiges Verfahren; in seiner Durcharbeitung sind Th. und H. Goldschmidt führend vorangegangen, deren Fabrik in Essen zur Zeit allein jährlich etwa 13000 Tonnen Weißblechabfälle verarbeitet.

Über die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens besitzen wir noch keine eingehende Mitteilung. Nach der oben (S. 217) gegebenen allgemeinen Theorie ersahen wir, daß an der Anode Zinn gegenüber Alkalilauge vierwertig, also als Stannat Na_2SnO_3, in Lösung geht. In ihr sind Zinnionen nur insofern

[1]) H. Mennicke, Zeitschr. Elektroch. 8, 315, 357, 381, insbes. 387—390 (1902). Vgl. auch ebenda 8, 33.

enthalten, als es das Gleichgewicht $SnO_3'' + 3\,H_2O \rightleftarrows Sn'''' + 6\,OH'$ erlaubt, d. h. in sehr geringer Menge. Immerhin dürfte deren Konzentration erheblich größer sein als die der $H^{\cdot}$ in der alkalischen Lösung, das Zinn also vom Strome schon bei mäßigem Zinngehalt der Lösung mit guter Stromausbeute elektrolytisch fällbar sein. Es scheidet sich an der Kathode kristallisch bis schwammig ab, und zwar je höher die Temperatur ist, um so dichter. Genaueres über alle diese Dinge ist bisher nicht bekannt geworden. An der Anode bietet das Weißblech dem Strome zunächst ziemlich reines Zinn, das sich leicht löst; an der Grenzfläche mit dem Eisen aber bildet das Zinn mit diesem eine Legierung, wohl auch eine Verbindung. Aus dieser läßt sich das Zinn schwerer entfernen: es ist möglich, daß dabei auch Eisen als Ferrit in die Lauge übergeht, bzw. lockeres, leicht abfallendes Eisen oder Eisenoxyd auf der Anode bleibt. Ist diese vom Zinn befreit, so muß an ihr unter Spannungsanstieg gasförmiger Sauerstoff auftreten; ob dies schon bei teilweiser Entzinnung der Fall ist, ist nicht bekannt, ebensowenig inwiefern die Voraussicht der Theorie erfüllt ist, daß Temperatursteigerung durch ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung den Zeitpunkt hinausschieben sollte, in welchem eine bestimmte Stromstärke an der Anode nicht mehr lediglich Zinn löst, sondern auch Sauerstoff entwickelt. Von Verunreinigungen des Weißblechs kommt für die Elektrolyse vor allem Blei (von den Lötstellen) in Betracht, welches als Plumbit in Lösung geht und zur Bleiabscheidung an der Kathode führt.

Zur Ausführung des Verfahrens dienen eiserne Kästen, welche unmittelbar als Kathoden dienen. In ihnen hängen auf den über das Bad laufenden Anodenleitungen Körbe aus starkem Eisendrahtgeflecht, in welche die Weißblechabfälle eingepackt und in welchem diese während der Arbeit gelegentlich mit Hilfe eiserner Gabeln aufgelockert werden. Die Form der Körbe ist der gleichmäßigen Stromverteilung wegen möglichst ähnlich dem äußeren Gefäß; sie dürfen $^3/_5$ des Badvolumens einnehmen. Als Elektrolyt dient eine anfangs etwa 10prozentige Natronlauge, welche 70° warm gehalten wird, die Badspannung beträgt 1,5 Volt. Die nötige Bewegung wird dem Elektrolyten dadurch erteilt, daß man ihn dauernd die Bäder durchfließen läßt. Dabei wird anfangs an der Kathode wesentlich Wasserstoff entwickelt, während an der Anode Zinn sich löst; dadurch reichert sich der Elektrolyt so lange an zinnsaurem Salz an, bis der Strom aus der Lösung ebensoviel Zinn an der Kathode niederschlägt, wie er an der Anode löst; dies geschieht für die von der Technik benutzte Stromdichte z. B. bei einem Gehalt von etwa 3% SnO_2. Bei der lebhaften Berührung mit der Luft geht daneben in der Lösung ein Teil des Natronhydrats in Karbonat über. Da bei allzustarkem Vorwiegen desselben leicht etwas Zinnsäure sich abscheidet, wird dem Elektrolyten in den Vorratsbehältern, in welche er von Zeit zu Zeit zur Wiederanwärmung zurückgelangt, neben dem verdampften Wasser etwas Natronhydrat zugeführt. Dadurch würde schließlich auf Kosten von Ätznatron eine sehr karbonatreiche Lösung entstehen, wenn man nicht von Zeit zu Zeit den Elektrolyten regenerierte. Zu diesem Zweck wird er mit Kohlensäure gesättigt; dadurch fällt das vorhandene Zinnoxydhydrat als sehr gut verwertbares Nebenprodukt aus; es wird abfiltriert, während das Filtrat mittels Kalk wieder kaustiziert wird und als frischer Elektrolyt in den Betrieb zurückkehrt. Das an der Kathode ausfallende Zinn ist wesentlich durch Blei chemisch verunreinigt, soweit es aber am Boden des Bades abgeschieden wird, durch abfallenden Anodenschlamm, also wesentlich durch Eisen, auch mechanisch verunreinigt. Es wird von Zeit zu Zeit nach Abstellen des betreffenden Bades entfernt und erscheint teils in zusammenhängender Form, teils als Schwamm; es wird zunächst eingeschmolzen, der Schwamm nach voraufgehender Pressung. Dieses rohe Elektrolytzinn enthält z. B. 2,37% *Pb*, 0,09% *Cu*, 2,17% *Fe*. Zu seiner Reinigung wird es in der gewöhnlichen Weise mit Koks und schlackenbildenden Stoffen verhüttet; ein Reinelektrolytzinn enthielt dann z. B. 1,09% *Pb*, 0,05% *Cu*,

0,12% *Fe*, ist also nicht reiner, aber auch nicht unreiner als das gewöhnlich aus seinen Erzen gewonnene Zinn. Dank der feinen Verteilung des frisch aus den Bädern kommenden Elektrolytzinns ist dieses bei hinreichender Reinheit auch ein sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zinnsalzen.

f) Blei.

Die metallurgische Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen reiht sich, was Einfachheit und Ausbeute anlangt, dem Verfahren zur Eisengewinnung an; es dürfte hier kein Feld zur erfolgreichen Betätigung der Elektrolyse sein, da sie die Metallgewinnung nie so billig erlaubt, als wenn diese unmittelbar im feuerflüssigen Zustande durch Kohle aus den Erzen erfolgt. Dagegen bietet sich für die elektrolytische Raffination des Werkbleis dadurch eine erfolgversprechende Möglichkeit, daß diese eine sehr leichte Gewinnung eines bei den meist gebräuchlichen metallurgischen Verfahren im Blei stets verbleibenden Wismutgehalts gestattet und damit nicht nur dieses verhältnismäßig teuere Metall sondern auch ein Blei liefert, welches im Gegensatz zu wismuthaltigem Blei für Darstellung von Bleifarben benutzbar ist.

Die Schwierigkeit, daß wegen der großen Schwerlöslichkeit von Bleisulfat und Bleichlorid die Anwendung der gewöhnlichen billigen Elektrolyten hier ausgeschlossen ist, und aus den anderen üblicherweise benutzten Bleilösungen das Metall meist[1]) in den zu Kurzschlüssen leicht Anlaß gebenden Nadeln und Blättern vom Strome abgeschieden wird, hat der Amerikaner A. G. Betts[2]) in sehr glücklicher Weise dadurch zu beseitigen gewußt, daß er sich einer Lösung des Bleis in Kieselfluorwasserstoffsäure bediente. Das Bleisilikofluorid $PbSiFl_6$, $4H_2O$ ist ein leicht lösliches Salz, der Elektrolyt ist mit Hilfe von Quarz und Flußsäure sehr billig herstellbar, und das Blei scheidet sich aus ihm an der Kathode in schön dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, nur an den Rändern zeigt es Neigung, knospig bis nadlig auszuwachsen, doch kann auch dies durch einen kleinen Gelatinezusatz von 0,01% zum Elektrolyten gänzlich ausgeschlossen werden. Die Gelatine betätigt hier die an ihr wie an vielen anderen organischen Kolloïden beobachtete Fähigkeit (S. 203), elektrolytischen Metallniederschlägen ein sehr feinkörniges Gefüge zu erteilen. In kieselfluorwasserstoffsaure Lösung entsendet eine Bleianode ausschließlich zweiwertige Blei-Ionen[3]), so daß die elektrolytische Übertragung des Bleis in denkbar einfachster Weise sich vollzieht. Die Metalle, welche edler sind als das Blei, vor allem Kupfer, Antimon, Wismut und Silber, bleiben, wenn die Stromdichte nicht allzu hoch, höchstens 0,01 Amp/qcm ist, vollständig im Anodenschlamm zurück, während Zink, Eisen, Nickel in Lösung gehen und in dieser verbleiben. Da ihre Menge im Werkblei außerordentlich klein ist, wird durch ihren Übertritt in den Elektrolyten dessen Bleigehalt nur so langsam vermindert, daß derselbe Elektrolyt sehr lange ohne Störung benutzt werden kann. Eine viel stärkere, freilich ebenfalls nur ganz allmähliche Verminderung erfährt der Bleigehalt dadurch, daß in den Poren des Anodenschlammes neutrale Bleisilikofluoridlösung durch weiter sich auflösendes Blei basisch wird und dabei Hydrolyse unter Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure erleidet:

$$PbSiFl_6 + 2H_2O \rightleftarrows PbFl_2 + SiO_2 + 4HFl \quad .$$

Das Verfahren von Betts wird in Nordamerika technisch betrieben. Den Elektrolyten gewinnt man dadurch, daß 35prozentige Flußsäure durch feingemahlenen Quarz filtriert und so in Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt wird.

[1]) Über Herstellung dichten Bleis aus Nitratlösungen vgl. L. Glaser, Zeitschr. Elektroch. 7, 365, 381 (1900).

[2]) S. Zeitschr. Elektroch. 9, 23 u. 390—392 (1903); Electrochem. Ind. 1, 407 (1903). Vgl. auch H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 229 (1905).

[3]) K. Elbs und R. Nübling, Zeitschr. Elektroch. 9, 781 (1903).

Auf Zusatz von Bleikarbonat gibt die in der Lösung noch vorhandene Flußsäure unlösliches Bleifluorid; weiteres Bleikarbonat aber löst sich zu Silikofluorid auf, während dabei eine geringe Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure infolge von Hydrolyse stattfindet. Man benutzt eine Lösung, welche anfangs im Liter neben 80 bis 100 g freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa 60 bis 90 g Blei als Silikofluorid enthält; es können auch erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten eintreten, ohne daß dies für die Form des Kathodenniederschlages von Belang wäre. Die Anoden aus Werkblei werden so gegossen, daß sie an ihrem oberen Rande Fahnen haben, mit denen sie auf den Badrändern aufliegen, und auch im übrigen ist die Anordnung des Betriebes ganz die bei der Multiplenschaltung der Kupferraffinerie gebräuchliche. Ein wichtiger Unterschied gegen letztere ist es, daß der Anodenschlamm hier ganz fest auf den Anodenresten haftet und mit diesen aus dem Bade entfernt werden kann, daß also keine Entleerung der Bäder zu seiner Gewinnung erforderlich ist. Man arbeitet mit 0,36 0,42 Volt Badspannung bei einer Stromdichte von 0,009 bis 0,01 Amp/qcm und bei gewöhnlicher Temperatur und läßt den Elektrolyten dauernd die Bäder durchströmen. Der Erfolg des Verfahrens wird durch folgende Analysen belegt:

	Cu	*Bi*	*As*	*Sb*	*Ag*	*Au*	*Pb*
Rohblei I . . .	0,75	1,22	0,936	0,683	1,1	0,005	95,31 %
Reinblei . . .	0,0027	0,0037	Spur	nichts	0,010	nichts	
Rohblei II . .	1,40	0,14	7,4	4,0	0,64	—	87,14
Reinblei . . .	0,0010	0,0022	0,0025	0,0017	—		
Anodenschlamm .	9,3	0,52	44,58	25,32	4,7	—	10,3 [1])

Eine wichtige technische Anwendung finden Bleilegierungen bei der Trennung von Platin und Iridium nach DEVILLE und DEBRAY. Hierbei wird das Platiniridium mit der 10fachen Bleimenge zusammengeschmolzen. Die dabei erhaltene Legierung wird erst mit verdünnter Salpetersäure des allergrößten Teils ihres Bleigehalts beraubt, und der Rückstand dann mit verdünntem Königswasser behandelt. Dabei geht Platin in Lösung, während Iridium, gegebenenfalls mit dem Ruthenium und etwas Eisen, in Kristallen vollständig zurückbleibt. Das angewandte Blei wird hierbei also wesentlich als gelöstes Nitrat zurückgewonnen; eine elektrolytische Raffination der Legierung würde aber das Blei als Metall zurückliefern. Stellt man aus der Bleiplatiniridiumlegierung Anodenplatten her, so läßt sich nach dem Verfahren von BETTS in der Tat ein erheblicher Teil des Bleis durch elektrolytische Übertragung wiedergewinnen. Im Anodenschlamm bleibt aber das Platin als die kristalline Verbindung $PtPb_2$ zurück, welcher das Blei durch die Elektrolyse nicht weiter entzogen werden kann, welche also, wenn die Legierung etwa 10% *Pt* enthielt, noch etwa 22% des ursprünglich angewandten Bleis zurückhält [2]). Nur bei Behandlung mit Salpetersäure gibt die Verbindung $PtPb_2$ den weitaus größten Teil ihres Bleigehaltes ab. Die Anwendung der elektrolytischen Raffination könnte also nicht völlig, wohl aber in einem erheblichen Maße hier die Anwendung der Salpetersäure ersparen und die unmittelbare Rückgewinnung eines beträchtlichen Teils des aufgewendeten Bleis erlauben.

g) Nickel. [3])

Der Umstand, daß in der Metallurgie des Nickels häufig wässerige Lösungen der Salze dieses Metalles erhalten werden, läßt zusammen mit der Tatsache, daß der Strom so leicht das Nickel abzuscheiden vermag, die Elektrolyse bei der technischen Nickelgewinnung als wertvolles Hilfsmittel erscheinen.

[1]) Über ein Verfahren der Aufarbeitung silber- und antimonreichen Anodenschlamms s. A. G. BETTS, Elektroch. Ind. 3, 141 (1905).

[2]) H. SENN a. a. O.

[3]) Vgl. W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie des Nickels, Halle bei W. KNAPP; ferner Zeitschr. Elektroch, 10, 821 (1904).

Für die elektrolytische Abscheidung des Nickels im großen kommen zwei Gesichtspunkte vor allem in Betracht: das bei gewöhnlicher Temperatur aus Sulfat- oder Chloridlösung, den allein für die technische Nickelelektrolyse in Frage kommenden Elektrolyten, vom Strome niedergeschlagene Nickel neigt ja (S. 251) in hohem Grade dazu, von der Unterlage in dünnen Schichten abzublättern. In der Anwendung höherer Badtemperatur lernten wir aber ein einfaches Mittel zur Hebung dieses Übelstandes kennen; der Elektrolyt muß zur Erzielung guter, zusammenhängender Nickelniederschläge mindestens 50°, am besten 60 bis 70° heiß sein. Dann erhält man bei guter Bewegung der etwa 30 g Nickel (= 145 g $NiSO_4, 7H_2O$ oder 121 g $NiCl_2, 6H_2O$) oder mehr in 1 Liter enthaltenden Lösung und mit Stromdichten von 0,01 bis 0,02 Amp/qcm an der Kathode sehr schön silberhelle, glatte Nickelniederschläge von solcher Dichtigkeit und Zähigkeit, daß sie unmittelbar zu Blechen ausgewalzt werden können, eine bei der hohen Schwerschmelzbarkeit des Nickels sehr wichtige Eigenschaft des Elektrolytnickels.

In zweiter Hinsicht ist zu erwägen, daß das Nickel elektropositiver ist als der Wasserstoff, und daß dessen Abscheidung neben Nickel auch bei höherer Stromdichte keine hohe Überspannung zu erfordern scheint; es wird deshalb Nickel aus etwas stärker saurer Lösung mit nur geringer Stromausbeute oder gar nicht mehr abgeschieden. Für die elektrolytische Nickelgewinnung darf also der Elektrolyt nur ganz geringe Mengen freier Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten, welche freilich zur Erzielung rein metallischer, oxydfreier Nickelniederschläge auch nicht ganz fehlen dürfen. Selbstverständlich müssen auch alle Metalle, welche negativer sind als Nickel, vor dessen Abscheidung aus der Lösung entfernt werden. Die dem Nickel chemisch und elektrochemisch so nahe stehenden Metalle Eisen und Kobalt werden vom Strome stets mit dem Nickel niedergeschlagen, und zwar, ohne daß dadurch die mechanischen Eigenschaften des Elektrolytnickels wesentlich gestört würden, es sei denn, daß zumal von Eisen sehr erhebliche Mengen in dasselbe übergehen. Diese bewirken auch in der Hitze ein Abblättern des Kathodenniederschlages, da das Eisen verhältnismäßig reichlicher, als es in der Lösung vorhanden ist, mit dem Nickel niedergeschlagen wird [1]), die aufeinanderfolgenden Schichten desselben also immer eisenärmer werden, und dadurch auch verschiedene mechanische Beschaffenheit besitzen. Praktisch kommen größere Eisengehalte des Elektrolyten nicht vor, da das Eisen sehr weitgehend rein metallurgisch aus dem Rohnickel entfernt wird. Der verbleibende Rest des Eisens wird aus der Nickellösung aber fast ganz entfernt, wenn diese zur Gewinnung des für die Blaufarbenbereitung so wertvollen Kobalts z. B. mit etwas Chlorkalklösung partiell gefällt wird, wodurch Fe_2O_3 und Co_2O_3 sich zuerst abscheiden.

Eine elektrolytische Raffination des auf metallurgischem Wege erzielten Rohnickels ist unter Anwendung von heißem Nickelsulfatlösungen zeitweilig in Nordamerika in Betrieb gewesen. Sie liefert ein von *Si* und *S* freies, dagegen (wohl durch elektrische Endosmose der Oxydationsprodukte des zunächst in den Anodenschlamm gehenden Kohlenstoffs) immer noch etwas kohlenstoffhaltiges Nickel und gestattet, die kleinen Mengen Platin und Palladium, welche neben etwas Silber und Gold im anodischen Nickel vom Erz her vorkommen, zu gewinnen. Die gegossenen Nickelanoden aber zerfallen sehr leicht, ehe sie völlig verbraucht sind, so daß immer sehr erhebliche Anteile, bis 50%, derselben wieder eingeschmolzen werden müssen. Da dies bei dem hohen Schmelzpunkt des Nickels sehr teuer ist, wurde diese Arbeitsweise wieder aufgegeben [2]).

Mit gutem Erfolge wird dagegen die elektrolytische Nickelabscheidung mit unlöslichen Anoden, also aus gegebenen Nickellösungen betrieben. Dabei benutzt

[1]) F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 4, 160 (1897).

[2]) Vgl. F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 9, 394 (1903).

man den Strom auch zur Abscheidung der größten Menge des in den Erzen stets vorkommenden Kupfers vom Nickel. Es kommen hier zwei Möglichkeiten in Betracht: Seit lange werden in Deutschland kupferhaltige Nickelerze in der Weise verarbeitet, daß man durch Konzentrationsschmelzen einen Teil des Kupfers neben dem gesamten Nickel- und Kobaltgehalt in der sogenannten „Speise" abscheidet, diese wird dann so abgeröstet, daß die Sulfate dieser Metalle entstehen. Die Elektrolyse derartiger Lösungen wird dem Vernehmen nach schon seit Jahren an mehreren Orten erfolgreich betrieben; das dabei befolgte Verfahren wird geheim gehalten; grundsätzlich dürfte es sich nicht von der im folgenden für Chloridlösungen zu beschreibenden Arbeitsweise unterscheiden, abgesehen von dem Umstande, daß hier auch die elektrolytische Fällung des Kupfers unter Benutzung unlöslicher Anoden zu geschehen hat. Als solche kommen für die in Frage stehenden Sulfatlösungen natürlich Bleisuperoxydanoden in Betracht, und die an ihnen bei der Nickelabscheidung frei werdende Schwefelsäure muß mit Nickelverbindungen, wie Hydroxyd oder Karbonat, immer neutralisiert und dadurch die Nickellösung regeneriert werden.

Eine zweite Möglichkeit für elektrolytische Aufarbeitung von Kupfer und Nickel enthaltenden Konzentrationssteinen ergibt sich dadurch, daß man solche unmittelbar im Konverter zu Metall verblasen kann. Dies besonders in Nordamerika mit den etwa gleiche Mengen Kupfer und Nickel enthaltenden kanadischen Nickelerzen betriebene Verfahren ergibt z. B. ein Rohmaterial von 54,3% *Cu*, 43,08% *Ni*, im übrigen aus Schwefel und weniger als 1% *Fe* bestehend. Dieses kann nun als lösliche Anode benutzt werden, wenn man von einem Kupfer enthaltenden Elektrolyten ausgeht. Alsdann scheidet der Strom an der Kathode zunächst nur Kupfer ab, während an der Anode Nickel und Kupfer sich lösen[1]). Dadurch verschiebt sich in der Lösung fortwährend das Konzentrationsverhältnis $\frac{Ni}{Cu}$ zugunsten des Nickels. Die Möglichkeit, reines Kupfer aus der Lösung zu erhalten, besteht um so länger, je mehr man mit abnehmender Kupferkonzentration die Stromdichte vermindert. Eine völlige Entkupferung der Lösung wird durch Elektrolyse ökonomisch bisher nicht erreicht und geschieht auf chemischem Wege durch Schwefelwasserstoff. Es resultiert schließlich nach chemischer Abscheidung von Eisen- und Kobaltoxyd eine reine Nickellösung, welche mit unlöslichen Ano den zu elektrolysieren ist. Da in diesem Falle ein Teil der Nickel-Kupfer-Legierung zur Herstellung des Elektrolyten dienen muß, dies aber nicht mittels Schwefelsäure, leicht aber mit Hilfe von Chlor erreicht wird, so handelt es sich hier um Elektrolyse von Chloridlösungen, also mit Kohlenanoden. Es hat sich gezeigt, daß diese von den Nickelkathoden stets durch Diaphragmen zu trennen sind, damit einerseits das gelöste oder entweichende Chlor nicht das Kathodenmaterial angreift, andererseits er Abfall der Anodenkohlen oder deren Oxydationsprodukte nicht in das Elektrolytnickel gelangen.

Von dieser Arbeitsweise, um deren technische Durchbildung insbesonders C. HÖPFNER[2]) sich viel aber scheinbar nur mit teilweisem Erfolge bemüht hat, ist die Ausführungsform, in welcher sie von D. H. BROWNE bei der CANADIAN COPPER CO. mit ökonomischem Erfolge in Betrieb gesetzt wurde, durch F. HABER[3]) etwas genauer bekannt geworden. Es wird die rohe Kupfernickellegieruug der oben angegebenen Zusammensetzung teils zu Anoden gegossen, teils in granuliertem Zustande zur Herstellung des Elektrolyten benutzt. Dieselbe geschieht in einem Turme, in welchen von unten Chlor, von oben eine starke Chlornatriumlösung eingeführt wird; beide erzeugen eine Lösung von Kupferchlorür und Nickelchlorid, in welcher

[1]) Vgl. B. NEUMANN, Zeitschr. Elektroch. 4, 317 (1897).
[2]) Vgl. Zeitschr. Elektroch. 8, 138, (1902); Elektroch. Ind. 1, 542, 568 (1903).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 9, 392—398 (1903).

etwa gleichviel von beiden Metallen vorhanden ist; das Chlornatrium hält durch Komplexbildung das sonst sehr schwer lösliche Kupferchlorür in Lösung. Der Strom scheidet aus dieser Lösung gegenüber den aus der Legierung bestehenden Anoden bei einer Spannung von etwa 0,3 Volt Kupfer in zusammenhängender, freilich nicht sehr dichter Form ab, und zwar, da der Elektrolyt $Cu^{\cdot}$ enthält, etwa doppelt soviel als in der gleichen Zeit aus Sulfatlösungen, nämlich 2 bis $2^1/_4$ g für 1 Amp/Std. Daß der theoretische Wert, 2,36 g *Cu*, nicht ganz erreicht wird, rührt daher, daß schon ein kleiner Gehalt an Kupferchlorid die Stromausbeute vermindert, indem dieses zu Chlorür reduziert wird. Wenn wir schon oben (S. 256) bei der Theorie der Kupfersulfatelektrolyse sahen, daß die Arbeit zur Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ zunächst die leichtere ist gegenüber der zur völligen Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu *Cu*, so spielt hier jener Vorgang eine noch viel größere Rolle, da die Komplexbildung durch Chlornatrium die $Cu^{\cdot}$-Konzentration so klein hält, daß das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ auch bei geringerer $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration kaum erreicht wird. Je niedriger also die Stromdichte, um so mehr wird auch ein kleiner $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt die kathodische Stromwirkung auf die $Cu^{\cdot}$-Bildung beschränken.

Mit welcher Stromdichte das Kupfer tatsächlich niedergeschlagen wird, ist ebensowenig bekannt, wie bis zu welchem Kupfergehalte der Lösung die elektrolytische Kupferabscheidung sich noch als lohnend erwiesen hat. Der Rest des Kupfers wird dem aus den Kupferbädern abfließenden Elektrolyten durch Schwefelnatrium entzogen, eine kleine Menge von Natronlauge, unterstützt von etwas Chlor, fällt Eisenhydroxyd und auch vorhandenes Kobalt als Hydroxyde; die so gereinigte, Nickelchlorid und Natriumchlorid enthaltende Lösung wird so weit eingedampft, daß fast alles Kochsalz sich abscheidet, und gelangt dann, stark konzentriert und noch heiß, in die zur Nickelabscheidung dienenden Bäder, welche je 3,5 bis 3,6 Volt, also 12mal so viel als ein Kupferbad, verbrauchen. In diesen befinden sich die aus künstlichem Graphit hergestellten Anoden in unten offenen porösen Tonröhren von ovalem Querschnitt, welche oben durch eine zur Ableitung des Chlors dienende Kappe abgeschlossen sind. Zwischen je zwei Anodenreihen hängen die Kathoden, auf denen das Nickel sich dicht und glatt niederschlägt, während der Elektrolyt dauernd die Bäder durchfließt und dann zu den Verdampfern zurückkehrt, um hier zusammen mit der von den Kupferbädern kommenden Lösung wieder konzentriert zu werden. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird zum Auflösen der granulierten Kupfer-Nickel-Legierung dem oben erwähnten Turm zugeführt, in welchen auch das in den Verdampfern gewonnene Chlornatrium nach erfolgter Lösung wieder zurückkehrt. Da das entwickelte Chlor nur dem gewonnenen Nickel entspricht, so kann es von der 50:50-Kupfer-Nickel-Legierung nur die Hälfte des Nickels lösen, an das es vorher im Elektrolyten gebunden war. Deshalb muß ebensoviel jener Legierung, wie im Schrotturm sich löst, auch in den Kupferbädern als Anoden sich lösen, damit deren Nickel durch Verdrängung des gelösten Kupfers die im Schrotturm von diesem gebundene Chlormenge wieder an sich nimmt, und so der Prozeß ganz kontinuierlich verläuft. Das einzige, was ihm außer der Kupfer-Nickel-Legierung zuzuführen ist, ist eine kleine Salzsäuremenge, welche das bei der Einwirkung des Schwefelnatriums und der Natronlauge dem Kupfer bzw. dem Eisen zugunsten der Bildung von Kochsalz entzogene Chlor zu ersetzen hat.

Dieser sehr gut durchgearbeitete Prozeß ist jahrelang mit einer Tagesproduktion von 0,45 Tonnen Nickel erfolgreich betrieben worden, aber nach Übergang der CANADIAN COPPER CO. in den amerikanischen Nickeltrust zugunsten des im Besitze dieses Trusts befindlichen pyrometallurgischen Orford-Prozesses eingestellt worden, weil dieser sich etwas billiger stellt als die Elektrolyse. Er beruht darauf, daß beim Schmelzen mit Schwefelnatrium Schwefelkupfer und Schwefeleisen in dieses übergehen, Schwefelnickel dies aber nicht tut und sich unter der die ersteren Sulfide enthaltenden leichteren Schmelze abscheidet. Das

nach diesem Verfahren gewonnene Nickel hat eine nur beschränkte Reinheit, wie folgende Analysen zeigen:

Ni	*Cu*	*Fe*	*C*	*S*	*Si*
98,91	0,13	0,40	0,23	0,78	0,05
98,34	0,41	0,93	—	—	—

Die Reinheit des nach BROWNE gewonnenen Elektrolytnickels ist aber eine viel größere, z. B.:

Ni	*Fe*	*Cu*
99,85	0,085	0,014 ,

und könnte, wenn so reines Nickel technisch verlangt würde, diesem Prozesse wieder die Oberhand verschaffen.

Zurzeit ist, soweit bekannt, die elektrolytische Nickelgewinnung nur in Deutschland für die Aufarbeitung der oben erwähnten Sulfatlösungen erfolgreich in Betrieb, freilich nur in einem der geringen deutschen Nickelproduktion entsprechenden Umfange.

h) Zink.[1])

Bei der Gewinnung des Zinks hat man lange Zeit sehr große Hoffnungen auf die Mitwirkung der Elektrolyse gesetzt. Der gebräuchliche pyrometallurgische Prozeß der Destillation von Zinkoxyd mit Kohle aus hoch feuerfesten Tonmuffeln leidet ja einerseits an verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Zink — 25% Verlust sind auch bei gut geleiteten Betrieben leicht möglich —, andererseits verursachen die schnell abgenutzten Tonmuffeln erhebliche Kosten. Elektrolytisch aber könnte man Zink gewinnen, indem man durch Abrösten von Zinkblende erhaltenes Zinkoxyd zu Sulfat löst, dessen fast neutrale Lösung unter Anwendung von Bleisuperoxydanoden elektrolysiert und die dabei entstehende Säure immer wieder mit Zinkoxyd absättigt, oder indem man aus dem Erz Zinkchlorid darstellt und seine Lösung mit Kohlenanoden elektrolysiert und das entweichende Chlor seinerseits noch ausnutzt. Bedenkt man aber, daß nach den vorliegenden Betriebsresultaten der Zinkhütten 1 Tonne Zink 3 bis 4 Tonnen gute Steinkohle zu ihrer Erzeugung braucht, 4 Tonnen solcher Kohle aber, unter dem Dampfkessel verbrannt, etwa 4000 Pferdekraftstunden an einer Dampfmaschine und damit etwa 2370 Kilowattstunden an den Badklemmen liefern, welche 1 Tonne Zink nur mit 2,85 Volt Klemmenspannung abzuscheiden vermöchten, einer für die Elektrolyse von Zinksalzlösungen mit unlöslichen Anoden aber durchaus nicht genügenden Spannung, so sieht man, daß die Verhältnisse für die technische elektrolytische Zinkgewinnung keineswegs besonders günstig liegen. Tatsächlich hat sich auch bei den heutigen Preisen der elektrischen Energie in den die Zinkerze liefernden, meist über größere Wasserkräfte nicht verfügenden Gegenden herausgestellt, daß das Elektrolytzink einen höheren Preis erzielen muß als das gewöhnliche Zink, wenn seine Gewinnung lohnen soll. Das Elektrolytzink ist nun sehr viel reiner als das gewöhnliche Zink, vor allem diesem gegenüber von Blei und Eisen weitgehend befreit und wäre dadurch für bestes, auf höchste Zähigkeit und Festigkeit zu beanspruchendes Messing, wie es z. B. für die modernen Patronen gebraucht wird, vor jenem vorzuziehen. Da es deshalb zunächst besser bezahlt wurde als gewöhnliches Zink, hat man z. B. in Oberschlesien die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Bleisuperoxydanoden Mitte der neunziger Jahre eine Zeitlang erfolgreich betrieben. Da man aber Zinkerze findet, welche genügend rein von Bleiglanz sind, um auch nach dem alten Verfahren sehr reines Zink zu liefern zu einem Preise wie gewöhnliches Zink, wurde die Elektrolyse bald nicht mehr konkurrenzfähig und ist

[1]) Vgl. E. GÜNTHER, Elektrometallurgie des Zinks, Halle bei W. KNAPP; ferner Zeitschr. Elektroch. 10, 686 (1904).

daher zurzeit verlassen — von besonderen Einzelfällen abgesehen. Da aber die heutigen Verhältnisse durchaus nicht als unabänderlich gelten dürfen, und die langjährigen eifrigen Bestrebungen, die Zinkelektrolyse technisch lebensfähig zu machen, manche der hier auftretenden Probleme in der Tat weitgehend ihrer Lösung genähert haben, soll hier auch dieses Gebiet etwas eingehender behandelt werden.

Als Elektrolyte kommen hier wieder die Sulfat- und die Chloridlösung technisch allein in Betracht. Das Zink ist zwar ein stark elektropositives Metall, aber zugleich ist die Wasserstoffabscheidung mit höherer Stromdichte an elektrolytisch abgeschiedenem Zink so erschwert, daß selbst z. B. aus $^1/_1$-normal schwefelsaurer $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung bei $D_K = 0{,}01$ Amp/qcm das Zink noch mit einer 90% übersteigenden Stromausbeute auf Zinkkathoden abgeschieden werden kann; man braucht daher eine mäßige Anreicherung freier Säure im schwefelsauren Elektrolyten, wenigstens im Hinblick auf die Stromausbeute, nicht ängstlich zu vermeiden.

Das Zink wird vom Strome gewöhnlich in dichter, fein kristalliner, zusammenhängender Form und von hellgrauer Farbe auf der Kathode niedergeschlagen; bei größerer Dicke des Zinküberzuges neigt dieser dazu, zumeist an den Rändern, aber auch auf der Mitte knollig und ästelig auszuwachsen, wodurch schließlich Gefahr des Kurzschlusses eintreten kann. Viel störender aber als diese Auswüchse ist es, daß sehr leicht Zink im Laufe der Elektrolyse zunächst an einzelnen Stellen der Kathode in lockerer, dunkelgrauer Form, in Gestalt von Zinkschwamm, aufzutreten vermag. Ist dieser einmal entstanden, so ist es meist nicht mehr möglich, seine Ausbreitung zu verhindern, und bald schlägt der Strom auf solcher infizierten Kathode nur noch schwammiges Zink nieder. Dessen sehr voluminöse Masse erfüllt dann bald den Raum um die Kathode, und diese ist zu entfernen; der Zinkschwamm aber ist wegen seiner lockeren Beschaffenheit außerordentlich leicht oxydierbar und daher nur mit großen Zinkverlusten an der Luft einzuschmelzen. Es war also für die elektrolytische Zinkgewinnung in erster Linie der Weg zu suchen, auf dem man das Auftreten des Zinkschwamms sicher vermeiden könnte.

Zahlreiche hierüber angestellte Untersuchungen[1]) ergaben, daß zur Erzielung schwammfreier Zinkniederschläge vor allem vier Bedingungen zu erfüllen sind:

1. Es ist eine sehr weitgehende Abwesenheit aller Metalle erforderlich, welche negativer sind als Zink.

2. Die die Kathode bespülende Lösung muß einen gewissen schwachen Säuregehalt besitzen; daher muß, da durch an der Kathode stets stattfindende Wasserstoffentwicklung fortwährend Säure verbraucht wird, für dauernde Nachlieferung von Säure gesorgt und durch lebhafte Bewegungen des Elektrolyten vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder basisch werden.

3. Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein: man schlägt das Zink zweckmäßig mit 0,01 bis 0,03 Amp/qcm nieder.

4. Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder -chlorid soll nicht zu niedrig sein; eine Konzentration von 40 bis 60 g Zink im Liter ist eine ausreichende.

Scheidet sich nun auch unter diesen Bedingungen das Metall nicht ganz eben sondern ungleichförmig ab, so werden leicht tiefer liegende Teile des Kathodenniederschlages eine zu geringe Stromdichte erhalten, zugleich kann auch an ihnen nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt werden,

[1]) M. Kiliani, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883, 251; G. Nahnsen, ebenda 1891, 393; F. Mylius und O. Fromm, Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 164 (1895); F. Foerster und O. Günther, Zeitschr. Elektroch. 5, 20 (1898) und 6, 301 (1899); vgl. auch L. Glaser, Zeitschr. Elektroch. 7, 368 und 381 (1900).

er verarmt an H' wie an Zn'' in zu starkem Maße. Dann kann es hier zur Abscheidung von Schwamm kommen; dadurch aber wird die Verminderung der Stromdichte, das Verharren von neutral oder basisch gewordenen und zu verdünnten Anteilen der Lösung noch verstärkt, und die Schwammbildung greift schnell um sich, um so mehr als am Zinkschwamm die Wasserstoffentwicklung viel weniger erschwert ist als am dichten Zink, und daher an jenem auch die Wasserstoffionen des Wassers zur Entladung gelangen und dadurch die umgebende Lösung basisch wird. Nur wenn man ihre Anfänge rechtzeitig bemerkt, kann man unter Umständen durch vorübergehende Steigerung der Stromstärke und des Säuregehaltes im Elektrolyten den Zinkschwamm wieder mit grauem Zink überwachsen lassen. Die Innehaltung dieser Bedingungen ist nun auch technisch leicht genug zu erfüllen, so daß die Störungen durch den Zinkschwamm auch im Großbetriebe als überwunden gelten können.

Die Natur des Zinkschwamms ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Es erschien anfangs als das wahrscheinlichste, daß es die Abscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze sei, welche etwa durch Störung der Kristallisation des Zinks die Schwammbildung hervorriefe. Das Zink ist ja nahezu das positivste Metall, welches aus wässeriger Lösung vom Strome regulinisch abgeschieden wird. Deshalb kann hier besonders leicht die Möglichkeit eintreten, daß neben Zinkionen auch Wasserstoffionen des Wassers entladen werden, und dadurch an der Kathode der Elektrolyt basisch wird. Die für das Auftreten des Zinkschwamms günstigen Verhältnisse sind nun in der Tat dieselben, welche in ursprünglich schwach saurer Zinklösung an der Kathode ein Basischwerden des Elektrolyten herbeiführen, also zur Abscheidung von Zinkoxyd oder basischen Salzen Anlaß geben können. Gelangt nämlich aus der Lösung ein Teilchen von einem negativeren Metall auf das Zink, so wird an jenem sehr viel leichter als an dem durch seine hohe Überspannung die Wasserstoffentwicklung sehr erschwerenden Zink Wasserstoff sich abscheiden. Da aber auch die Wasserstoffionen des Wassers an Metallen von geringer Überspannung erheblich leichter entladbar sind als Zinkionen in den Lösungen der einfachen Zinksalze, so werden in der Umgebung solcher Metalle OH' des Wassers in der Lösung verbleiben, und Zinkoxydhydrat wird hier sich abscheiden können, und zwar um so schneller und reichlicher, je mehr ein Metall die Wasserstoffentwicklung erleichtert. So genügt schon die kleinste Menge von Arsen oder Kupfer in der Lösung, um Zinkschwamm hervorzurufen, während Blei und Kadmium, an denen ja der Wasserstoff auch nur schwer entweicht, schon etwas reichlicher vorhanden sein können, und auch dann, zumal bei höherer Stromdichte, noch unschädlich bleiben, wenn sie sich schneller mit Zink wieder bedecken, als bis sie die ersten Mengen Zinkschwamm erzeugt haben.

Da nun aber aus $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure an reinem Zink Wasserstoff bei 0,70 Volt, Zinkionen aber aus n-$ZnSO_4$ oberhalb $+0{,}78$ Volt entladen werden, so würden namentlich bei kleiner Stromdichte und geringer Zinkkonzentration an der Kathode leicht so viel H' aus anfangs schwach saurer Lösung abgeschieden werden, daß Zinkhydroxyd auszufallen beginnt. Deshalb muß durch relativ hohe Stromdichte und genügenden Zinksalzgehalt der Lösung die Wasserstoffentwicklung tunlichst zurückgedrängt werden, und es ist durch Aufrechterhaltung einer hinreichenden Säuerung an der Kathode ein Überhandnehmen von OH' zu vermeiden.

Auch der Umstand, daß die Gegenwart solcher Depolarisatoren, welche wie die freien Halogene bei der Wechselwirkung mit kathodischem Wasserstoff der Lösung H' zuführen, dem Zinkschwamm hinderlich, solche dagegen, welche wie Ammoniumnitrat dabei Basen bilden, ihm förderlich sind, sprach für die angegebene Auffassung. Doch zeigte sich, daß in stark alkalischer Zinklösung, in welcher also ein Ausfallen von Zinkoxyd an der Kathode ausgeschlossen war, zwar anfangs stets schön graues Zink, bei Fortsetzung der Elektrolyse aber unter

allen Umständen Zinkschwamm entsteht. Eine nähere Erklärung, welche alle diese Tatsachen in befriedigender Weise umfaßt, ist bisher noch nicht gefunden; das allen den die Zinkschwammbildung veranlassenden Gründen Gemeinsame dürfte sein, daß stets eine gewisse, nicht zu geringe und auch nicht zu hohe OH'-Konzentration an der Kathode vorhanden sein muß. Auch andere Metalle wie Blei oder Kupfer neigen in Gegenwart bestimmter OH'-Konzentrationen zur Bildung schwammiger Niederschläge.

Die elektrolytische Raffination des gewöhnlichen Handelszinks gelingt leicht in schwach sauer gehaltener Sulfat- oder Chloridlösung mit 0,015 bis 0,018 Ampere und 0,9 bis 1,0 Volt und führt zu völlig arsenfreiem Zink, welches 99,95% an reinem Metall, im übrigen wesentlich Blei enthält. Geht man von sehr weit gereinigtem Zink aus, so gelingt, wie F. Mylius und O. Fromm[1]) zeigten, auf elektrolytischem Wege die Herstellung fast absolut reinen Zinks. Technisch ist die Zinkraffination zeitweilig auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz benutzt worden zur Aufarbeitung der bei der Entsilberung von Werkblei nach dem Parkes-Prozeß erhaltenen Zink-Silber-Legierung[2]). Rührt man zu dem nahezu auf Rotglut erhitzten Werkblei Zink ein, so teilt sich das Silber zwischen die sich nur sehr wenig gegenseitig lösenden Metalle Blei und Zink sehr stark zugunsten des letzteren, welches auf dem Blei schwimmt, von ihm abgehoben werden und durch einen Saigerungsprozeß noch an Silber angereichert werden kann. Diese Legierung wird zu Anoden vergossen, welche auf der genannten Hütte im Durchschnitt 11,32% *Ag*, 3,13% *Pb*, 6,16% *Cu*, 0,24% *Fe*, 0,51% *Ni*, Spuren von von Arsen und Antimon und 78,64% *Zn* enthielten. Die Elektroden- und Badanordnung war im wesentlichen die der Kupferraffinerie nach dem Multiplensystem; bei 0,008 bis 0,009 Amp/qcm und 5 cm Elektrodenentfernung sowie bei etwa $^1/_1$-normaler Zinksulfatlösung betrug die Badspannung 1,25 bis 1,45 Volt bei 20°. Bei dem Reichtum der Anode an edleren Metallen kann es nicht ausbleiben, daß kleine Mengen derselben in Lösung gehen. Zur Vermeidung von Schwammbildung wurde daher der Elektrolyt, nachdem er mehrere Bäder durchflossen hatte, über Zinkspäne rieseln gelassen und durch Behälter mit etwas Zinkoxyd geführt, wodurch edlere Metalle und Eisenoxyd ihm entzogen wurden, ehe er — natürlich zuvor schwach angesäuert — wieder in die Bäder zurückkehrte. Der Anodenschlamm bestand im Durchschnitt aus 54,92% *Ag*, 15,10% *Pb* und 29,89% *Cu* und wurde auf Silber verarbeitet, indem er mit Zinkvitriol auf Rotglut erhitzt wurde; dabei bleiben die sehr beständigen Sulfate von Silber und Blei erhalten, diejenigen von Kupfer und Zink aber gehen in Oxyd über. Das Silbersulfat wird dann aus dem Röstgut ausgelaugt und der Lösung das Silber mittels Eisen entzogen.

Die Zinkelektrolyse in Sulfatlösungen mit Bleisuperoxydanoden hat sich, wie oben schon erwähnt, zwar durchführen lassen, erwies sich aber als zu teuer. Nähere Angaben über Betriebseinzelheiten der Elektrolyse sind nicht bekannt geworden; der Elektrolyt wurde durch Absättigen von Schwefelsäure mit dem beim Abrösten der Zinkblende erhaltenen und von Kalk und Magnesia zuvor befreiten Zinkoxyd hergestellt[3]) und natürlich nach Durchfließen der Bäder durch Zusatz von Zinkoxyd immer wieder auf richtigen Zink- und Säuregehalt eingestellt. Die Reinigung des Elektrolyten von negativeren Bestandteilen ist im Grunde immer dieselbe wie für das oben beschriebene Raffinationsverfahren. Gerade die Notwendigkeit dieser sorgfältigen Reinigung und die erforderliche lebhafte Laugenbewegung bedeutet eine beträchtliche Erschwerung und Verteuerung der elektrolytischen Zinkgewinnung. Für die Elektrolyse der Sulfatlösungen ist bei Benutzung einer etwa normalen Zinkvitriollösung und von Bleisuperoxydanoden

[1]) A. a. O.
[2]) E. Hasse, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 45, 322 (1897).
[3]) G. Nahnsen, D. R. P. 77127 (1893).

für eine Stromdichte von 0,01 Amp/qcm eine Badspannung von etwa 3,8 Volt erforderlich; durch Zuführung von Alkalisulfaten kann die Leitfähigkeit der Lösung erhöht und somit die Spannung etwas vermindert werden.

Eine erhebliche Spannungsersparnis bedeutet es aber, wenn man mit Zinkchloridlösungen und Kohlenanoden arbeitet. Da Chlor an solchen leichter als Sauerstoff an Superoxydelektroden entladen wird, beträgt bei 0,01 Amp/qcm und bei Normalgehalt der Lösung an Zink die Badspannung etwa 3,0 Volt. Aus diesem Grunde hat man sich besonders lebhaft bemüht, die elektrolytische Zinkgewinnung aus Chloridlösungen technisch durchzuarbeiten. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit hervor, das Zinkoxyd, welches durch Abrösten der Blende erhalten wird, technisch in Chlorid überzuführen. C. HÖPFNER[1]), dessen Verfahren auf diesem Gebiete das einzige ist, welches eine erhebliche und dauernde technische Anwendung gefunden hat, indem es seit mehreren Jahren in England von BRUNNER, MOND u. Co. betrieben wird, behandelt zunächst die gerösteten Erze mit starker und heißer Chlormagnesiumlösung, wodurch Zinkoxyd als basisches Salz sich löst; beim Abkühlen und Verdünnen fällt Zinkoxydhydrat und wird durch Kohlensäure in Karbonat übergeführt, welches dann durch die von der Ammoniaksodabereitung abfallende Chlorcalciumlösung unter Abscheidung von Calciumkarbonat in gelöstes Chlorzink übergeführt wird. Nach geschehener Reinigung wird die Lösung der Elektrolyse unterworfen, deren Einzelheiten nicht genau bekannt sind[2]). Das anodisch entwickelte Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet, also nicht zur Erzeugung von neuem Elektrolyten benutzt; das gewonnene Elektrolytzink hat einen Reinheitsgrad von 99,95% *Zn*.

i) Andere Metalle.

Ohne daß es sich um einen technischen Großbetrieb handelt, kann die elektrolytische Abscheidung aus wässeriger Lösung auch für die Reinigung bzw. die Gewinnung einiger anderen als der vorerwähnten Metalle nützliche Dienste leisten. Der Möglichkeit, Chrom aus der konzentrierten wässerigen Lösung seines Sulfats oder Chlorids mit hoher Stromdichte abzuscheiden, geschah oben schon Erwähnung (S. 195).

Die Darstellung kohlenstofffreien Eisens kann durch elektrolytische Raffination von Schmiedeeisen geschehen unter Benutzung von Ferrosalzlösungen als Elektrolyten. Bei gewöhnlicher Temperatur erreicht man dies z. B., wenn man mit einer Lösung arbeitet, welche 5% kristallisiertes Eisenchlorür und auf 1 Mol $FeCl_2$ 2 Mol NH_4Cl enthält; man gewinnt dann bei Stromdichten bis höchstens 0,002 Amp/qcm fast silberweißes, samtartig aussehendes Eisen von hoher Reinheit[3]). Viel größere Stromdichten, 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, sind zur Erzielung eines dichten Eisenniederschlages von erheblicher Dicke zulässig, wenn man bei etwa 70 bis 80° eine neutrale, etwa 100 g *Fe* im Liter enthaltende Ferrosalzlösung zwischen Eisenelektroden elektrolysiert[4]). Stets hat man hierbei entweder auf Ausschluß von Luft zu achten, da entstehende Ferrisalze in der neutralen Lösung Hydrolyse [z. B. $Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$] erleiden, und die dabei auftretende freie Säure zur Wasserstoffentwicklung und ungleichförmigen Abscheidung des Eisens Veranlassung gibt, oder man muß bei Luftzutritt für dauerndes Neutralisieren Sorge tragen.

---

[1]) D. R. P. 85812 und 86153 (1895).

[2]) Eine in Fürfurth a. d. Lahn zeitweilig in Betrieb gewesene Anlage nach HÖPFNERS Verfahren beschreibt E. GÜNTHER a. a. O.

[3]) HICKS und O'SHEA, Zeitschr. Elektroch. 2, 406 (1895). Vgl. auch C. F. BURGESS und C. HAMBUECHEN, Elektroch. Ind. 2, 184 (1904); A. SKRABAL, Zeitschr. Elektroch. 10, 749 (1904); S. MAXIMOWITSCH, ebenda 11, 52 (1905).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 4, 163 (1897).

Das Kobalt ist aus seinen Sulfat- und Chlorid-Lösungen ebenso leicht und unter ganz den gleichen Bedingungen abzuscheiden wie das Nickel.

Das Kadmium[1]) kann durch elektrolytische Raffination sehr vollkommen gereinigt werden. Aus seiner Sulfatlösung scheidet es sich in fast silberweißer, dichter, aber deutlich kristalliner Schicht ab, welche noch mehr als das Zink dazu neigt, ästelig auszuwachsen; auch beim Kadmium besteht, freilich viel weniger als bei Zink, die Gefahr der Schwammbildung, welche hier auf denselben Wegen wie dort vermieden werden kann. Man elektrolysiert also unter lebhafter Bewegung eine etwa normale, durch freie Säure etwa 0,1-normale Kadmiumsulfatlösung bei 0,005 bis 0,02 Amp/qcm mit Anoden aus technischem Kadmium und gewinnt bei Anwendung von ursprünglich reinem Elektrolyten ein Metall, welches kaum noch 0,001% metallische Verunreinigungen enthält.

In sehr viel glatterer und dichterer Gestalt als aus Sulfatlösungen kann man aber das Kadmium ähnlich dem Blei (s. o.) aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ausscheiden. Man gibt dazu einer Lösung von 10% Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kadmiumsulfat einen Gehalt von 30 g *Cd* im Liter, fügt ihr 0,02% Gelatine hinzu und elektrolysiert mit 0,01 Amp/qcm[2]).

Für die Gewinnung von Thallium[3]) wird am zweckmäßigsten die Elektrolyse seiner Sulfatlösung gebraucht. Das aus dem wässerigen Auszug des thalliumhaltigen Flugstaubes durch Kochsalz abgeschiedene Thalliumchlorür wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dessen $^1/_3$-normale Lösung — nötigenfalls nach nochmaliger Fällung des Chlorürs und dessen Umwandlung in Sulfat — unter Benutzung von Platinanoden und einer Kupferkathode mit einer Stromdichte von etwa 0,015 Amp/qcm elektrolysiert wird. Das Metall scheidet sich in großen, glänzenden Blättern und Nadeln ab, welche nach der Anode hinüberzuwachsen neigen, aber daran leicht verhindert werden, wenn man die Elektroden horizontal, die Kathode unten, anordnet und zwischen ihnen z. B. ein Kreuz aus Glasstäben in drehender Bewegung erhält. Der Elektrolyt muß von Anfang an etwa die gleiche Zahl von Molekeln freier Schwefelsäure wie Thalliumsulfat enthalten, da sonst das an der Anode entstehende Thalliumsulfat durch Hydrolyse Thalliumsesquioxyd gibt. Es zeugt für die beträchtliche Überspannung, welche der Wasserstoff an dem erheblich elektropositiven Thallium besitzen muß, daß bei der beschriebenen Elektrolyse reichliche Mengen von ihm erst auftreten, wenn der Thalliumgehalt der Lösung fast erschöpft ist. Das auf der Kathode abgeschiedene Thallium wird erst unter Wasser, dann zwischen Papier zusammengepreßt, unter Cyankalium zusammengeschmolzen, und der Regulus unter Wasser aufbewahrt.

Auch die Darstellung blanker Überzüge von Indium gelingt leicht durch Elektrolyse seiner Salzlösungen[4]).

4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden.

Die Möglichkeit, durch elektrolytische Auflösung von Anoden Metallionen beliebigen, im Elektrolyten vorhandenen Anionen entgegenzuführen, wird in mannigfaltiger Weise zur elektrolytischen Herstellung von Metallverbindungen benutzt. Unter Umständen führt dieser Weg zu Körpern, welche, wie das Plumbisulfat, auf andere Weise bisher nicht darzustellen sind.

Wird eine lösliche Anode in der Lösung eines Alkalisalzes benutzt, mit dessen Anionen das Anodenmetall lösliche Salze bildet, so entweicht, während

[1]) F. Mylius und R. Funk, Zeitschr. anorgan. Chem. 13. 157 (1896).
[2]) H. Senn, Zeitschr. Elektroch. 11, 236 (1905).
[3]) F. Foerster, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 71 (1897).
[4]) A. Thiel, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 175 (1904).

die Anode sich löst, an der Kathode Wasserstoff, und es verbleiben hier so viel Hydroxylionen, als der von der Anode ausgegangenen Metallmenge äquivalent sind. Treffen beide im Elektrolyten zusammen, so fallen unlösliche Hydroxyde aus, während der Elektrolyt neutral wird. Da hier diese Niederschläge ganz allmählich und ohne jeden Überschuß eines der reagierenden Stoffe entstehen, fallen sie besonders rein aus. Aus Kupferanoden kann man so in Alkalinitratlösung Kupferhydroxyd, in Alkalichloridlösung Kupferhydroxydul (s. S. 218), aus Nickelanoden Nickelhydroxyd, aus Zinnanoden Orthozinnsäure in leicht auswaschbarer Gestalt darstellen[1]).

Sind im Elektrolyten von vornherein Alkalisalze mit solchen Anionen vorhanden, welche mit dem Anodenmetall schwer lösliche Niederschläge geben, so entstehen diese alsbald, wenn aus der Anode der Strom Metallionen in Lösung führt, während in dieser das an der Kathode entstehende Alkalihydrat sich anreichert. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit ein, daß die Niederschläge unmittelbar an der Anode entstehen und sich auf ihr als ein hohen Widerstand bietendes Diaphragma festsetzen können, anstatt auf den Boden des Elektrolysiergefäßes herabzusinken. C. Luckow[2]) hat nun gezeigt, daß diese Unannehmlichkeit leicht dadurch beseitigt wird, daß neben den das Anodenmetall fällenden auch solche Alkalisalze im Elektrolyten sind, mit deren Anionen das Metall lösliche Salze bildet.

Zu praktischer Anwendbarkeit ist dieses Verfahren für die elektrolytische Herstellung von basischem Bleikarbonat und von Bleichromat, also von Bleiweiß und Chromgelb aus Bleianoden von Luckow durchgebildet worden. Als Elektrolyt dient eine verdünnte, zweckmäßig 1,5prozentige Lösung von Alkalisalzen, von denen 80 bis 90% aus dem „Lösungssalz", dem Natriumchlorat, und 20 bis 10% aus dem „Fällungssalz", Soda oder Natrium-(bzw. Kalium)chromat, bestehen. Bei einer Stromdichte von 0,002 bis 0,005 Amp/qcm wird bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Bleielektroden mit etwa 1,4 Volt elektrolysiert. Dabei rollt von den sich ganz blank haltenden Anoden der feinpulvrige Niederschlag von Bleikarbonat bzw. -chromat dauernd herab. Führt man ferner in dem Maße, wie gleichzeitig freies Alkali sich bildet, d. h. also auch in dem Maße wie das Bleisalz ausfällt, die von diesem gebundene Säure, also Kohlensäure bzw. Chromsäure, zu, so gelingt es, dauernd das Fällungssalz zu ersetzen und dadurch den Elektrolyten auf konstanter Zusammensetzung zu halten. Soll Bleiweiß, basisches Bleikarbonat, $2\,PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, gewonnen werden, so ist die Zufuhr der mit Luft verdünnten Kohlensäure so zu regeln, daß der Elektrolyt immer eine geeignete Hydroxylkonzentration behält. Technisch geschieht dies in der Weise, daß das Elektrolysiergefäß ein als Spitzkasten ausgebildeter Holzbottich ist, auf dessen Boden sich der Niederschlag ansammelt. Mit diesem läuft der Elektrolyt zu einer Filteranlage ab, von der das Filtrat einem Hochbehälter zugeführt wird und hier einem Kohlensäurestrom entgegenrieselt, um dann zu den Bädern zurückzukehren. Das erhaltene Bleiweiß soll von ebenso schöner Deckkraft und nicht teurer sein als das Kammerbleiweiß, dessen Herstellung aber in höherem Grade als die elektrolytische die Gefahr der Staubvergiftung der Arbeiter mit sich bringt.

Für das Gelingen des Verfahrens ist vor allem die Benutzung der Lösungssalze, und zwar in dem angegebenen großen Überschusse erforderlich, und ebenso ist die Anwendung einer kleinen Stromdichte von Bedeutung. Vermindert man nämlich unter Konstanthaltung der Gesamtsalzkonzentration des Elektrolyten allmählich das Lösungssalz, oder steigert man endlich die Stromdichte weit über 0,005 Amp/qcm hinaus, so rollen, wie M. Leblanc und E. Bindschedler[3]) und

[1]) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. Chem. 12, 436; vgl. auch ebenda 442 (1896).
[2]) D. R. P. 91707 (1894); Zeitschr. Elektroch. 3, 482 (1897).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 255 (1902).

A. ISENBURG[1]) gezeigt und erklärt haben, die Bleiniederschläge nicht mehr von selbst von der Anode ab, sondern überziehen diese in dichter Schicht, und je mehr das Lösungssalz zurücktritt, um so mehr entsteht hinter dieser Schicht Bleisuperoxyd unter starkem Anstieg des Anodenpotentials, und um so stärker besteht die anodische Stromarbeit in der Entwicklung von Sauerstoff.

Damit die Anode sich glatt auflöst, muß offenbar die Fällung der Bleisalze in einiger Entfernung von ihr erfolgen. In je größerer Verdünnung die aufeinander wirkenden Ionen sich befinden, um so langsamer fallen die aus ihnen sich bildenden Niederschläge aus einer Lösung aus. Deshalb ist einerseits niedrige Stromdichte, welche immer nur kleine Blei-Ionenkonzentrationen erzeugt, von Bedeutung. Durch die Anwesenheit überschüssiger Lösungssalze, als welche außer Natriumchlorat auch Natriumnitrat, -acetat oder -perchlorat dienen können, wird andererseits immer nur ein kleiner Teil der Anionen des Fällungssalzes zum Transport des positiven Stromes nach der Anode hin benutzt. Nachdem zu Beginn des Stromdurchtritts in deren unmittelbarer Nähe zunächst die Anionen des Fällungssalzes von den von der Anode ausgehenden Blei-Ionen ausgefällt sind, erreichen die später entstehenden Blei-Ionen das Fällungsmittel erst allmählich in einiger Entfernung von der Anode. Würden die Lösungssalze wegbleiben, so wären die fällenden Anionen die einzigen, welche den Strom der Anode zuführten, die Bleiniederschläge müssen dann dicht auf dieser entstehen und überziehen sie dann mit einer für den Strom schwer passierbaren Schicht. Dadurch steigt das Anodenpotential so stark, daß Blei sich vierwertig löst und durch Hydrolyse daraus Bleisuperoxyd entsteht, und dann an diesem als unlöslicher Anode Sauerstoff sich entwickelt.

Verwendet man bei dem beschriebenen Verfahren an Stelle von Soda oder Chromat Natriumsulfat bei Gegenwart von nur wenig Chlorat, so entsteht, wie LUCKOW fand, kein Bleisulfat, sondern ausschließlich Bleisuperoxyd. Mit dieser Erscheinung im Zusammenhange steht jedenfalls auch der oben (S. 152) erwähnte, für die Technik des Bleisammlers so wichtige, im einzelnen freilich noch nicht geklärte Einfluß gewisser „Lösungssalze" auf die Schnelligkeit der Formierung von Bleisuperoxydplatten aus metallischem Blei.

Benutzt man andererseits Bleianoden bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 bis 1,8, so lösen sie sich, wie K. ELBS und F. FISCHER fanden[2]), bei guter Kühlung mit Stromausbeuten bis zu 70% zu Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$ auf, welches teils sofort, teils nach einigem Stehen des Elektrolyten als weißes Pulver sich abscheidet. Es wird durch Wasser außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten: $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$, geht also in verdünnterer Lösung leicht in Bleisuperoxyd über, und zwar um so vollständiger, je höher die Verdünnung der Schwefelsäure ist. In ähnlicher Weise entstehen aus hoch konzentrierter Chromsäure oder Phosphorsäurelösung die Plumbisalze dieser Säure[3]).

Gegenüber starker Salzsäure geht eine Bleianode unter Bildung von Plumbochlorid in Lösung. Da aber diese Lösung leicht Chlor absorbiert und dadurch das Bleichlorid in die interessante Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6 übergeht: $PbCl_2 + 2HCl + Cl_2 = H_2PbCl_6$, so hat K. ELBS[4]) für diese eine sehr bequeme elektrolytische Darstellung ausgearbeitet, welche darin besteht, daß man zwei Anoden anwendet, eine am Boden der Zelle befindliche Kohlenplatte und eine über ihr hängende Bleianode. Führt man jeder von ihnen etwa die gleiche Strommenge zu, so strömen von beiden Anoden die nach obiger Gleichung erforderlichen Mengen von gelöstem Bleichlorid und Chlor einander entgegen, und es

[1]) Ebenda 9, 275; vgl. auch G. JUST, ebenda 9, 547 (1904).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 343 (1900).
[3]) K. ELBS und R. NÜBLING, Zeitschr. Elektroch. 9, 780 (1903).
[4]) Zeitschr. Elektroch. 8, 512 (1902); 9, 776 (1903).

entsteht, wenn die Kathode durch ein Diaphragma abgetrennt ist, mit einer Stromausbeute von 70 bis 80% bei 10°, und bei $D_A = 0{,}006$ bis 0,008 Amp/qcm an der Bleianode und $D_A = 0{,}04$ Amp/qcm an der Kohle, Plumbichlorwasserstoffsäure, wenn man auf 1 Liter des aus Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,18 bestehenden Elektrolyten 20 bis 25 Amp/Std. entsendet. Durch Zusatz der Chlorhydrate von Basen, wie Ammoniak, Pyridin, Chinolin, fallen deren kristallisierte, schwer lösliche Salze mit Plumbichlorwasserstoffsäure, z. B. $(NH_4)_2PbCl_6$, aus dem Elektrolyten aus.

Eine Verbindung, bei deren Herstellung man sich mit Vorliebe der elektrolytischen Auflösung einer Metallanode bedient, ist die Eisensäure, deren tiefrot gefärbte Alkalisalze R_2FeO_4 durch Elektrolyse von Kalilauge mit einer Anode aus Gußeisen zuerst von J. C. Poggendorf [1]) erhalten wurden. Sie entstehen aber — und zwar bei zunehmender Reinheit des Eisens in immer geringerer Stromausbeute — wie F. Haber und W. Pick [2]) feststellten, auch aus Stahl, Schmiedeeisen oder reinem elektrolytischen Eisen, wenn man diese von Zeit zu Zeit durch kurze kathodische Polarisation oder durch dauernde anodische Polarisation mit kleinen Stromdichten zur Ferratbildung anregt. Mit steigender Temperatur wird das Potential einer Anode aus reinem Eisen erheblich weniger negativ und zugleich wächst die Stromausbeute an Ferrat und vermindert sich diejenige an Sauerstoffgas. Aus einer Anode von reinem Eisen erzeugt der Strom das Ferrat in fast theoretischer Menge bei 70° in Natronlauge vom spezifischem Gewicht 1,47 und bei der Stromdichte 0,001 Amp/qcm. Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge oder Verminderung der Alkalität des Elektrolyten beeinträchtigen die Ferratbildung, welche auch bei 70° in etwa 10prozentiger Natronlauge schon geringfügig ist. Beim Kochen geht eine in starker Alkalilauge hergestellte Natriumferratlösung unter Sauerstoffentwicklung in farbloses Natriumferrit $Na_2Fe_2O_4$ über, welches beim Stehen der erkalteten Lösung in weißen Kristallen sich abscheidet und durch Wasser äußerst leicht unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd hydrolytisch gespalten wird.

[1]) Poggend. Ann. 54, 161 (1841).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 215 (1900) u. 713 (1901).

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Ein sehr ausgedehntes Gebiet der angewandten Elektrochemie ist das der elektrolytischen Reduktion. Sie beruht darauf, daß Wasserstoff, welcher durch Entladung von Wasserstoffionen an einer Kathode vom Strome erzeugt wird, mit im Elektrolyten vorhandenen Oxydationsmitteln in Wechselwirkung zu treten und sie zu reduzieren vermag. Da der elektrische Strom gewissermaßen ein nicht materielles chemisches Reagenz ist, erfolgt elektrolytische Reduktion, ohne daß der reduzierende Stoff das Reduktionsprodukt verunreinigt, welches bei rein chemischer Reduktion stets von einem Oxydationsprodukt des Reduktionsmittels getrennt werden muß. Hierin liegt ein sehr wichtiger Vorzug der elektrolytischen Reduktion.

Diese kann von zweierlei Art sein:

1. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff reduziert in der Weise, daß er von der Kathode als Ion in den Elektrolyten zurückkehrt und die dazu erforderliche positive Ladung von reichlich positiv geladenen, eines Teils ihrer Ladungen sich entledigenden Kationen oder durch Entstehung von negativen Ladungen, also von Anionen, erhält — elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung:

$$Fe''' + H \rightarrow Fe'' + H^{\cdot}$$
$$J_2 + 2H \rightarrow 2J' + 2H^{\cdot} \quad .$$

2. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff entzieht sauerstoffreichen Stoffen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder teilweise (eigentliche Reduktion) oder wird von wasserstoffärmeren Stoffen aufgenommen (Hydrierung) — elektrolytische Reduktion durch Änderung des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalts von Molekeln, elektrolytische Reduktionen im engeren Sinne:

$$NaNO_3 + 2H \rightarrow NaNO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5NO_2 + 4H \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O \quad .$$
$$C_5H_5N + 6H \rightarrow C_5H_{10}NH \quad .$$

Die Fähigkeit des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs, zu reduzieren, seine Reduktionsenergie, wird gemessen durch das Kathodenpotential. Die Möglichkeit, dieses in weiten Grenzen und in beliebig kleinen Abstufungen zu ändern, bedingt einen weiteren Vorzug der elektrolytischen Reduktion gegenüber der chemischen, welche nur über die Potentiale eines beschränkten Kreises von Reduktionsmitteln verfügt.

Das zur elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs erforderliche Elektrodenpotential ist mindestens gegeben durch

$$+\varepsilon = RT \ln \frac{P_H}{p_H} .$$

Während, wie wir im Kapitel 10 sahen, zur elektrolytischen Entwicklung freien Wasserstoffs die Größe P_H, die elektrolytische Lösungstension des entladenen Wasserstoffs in der Elektrode, groß genug werden muß, um Atmosphärendruck zu überwinden, genügen oft viel geringere Werte von P_H, um den in der Elektrode abgeschiedenen Wasserstoff zur Ausübung elektrolytischer Reduktionen gegenüber bestimmten Oxydationsmitteln zu befähigen. Durch solche Depolarisatoren wird der Wasserstoff in dem Maße, als er vom Strome auf der Elektrode unter kleinem P_H erzeugt wird, dauernd wieder verzehrt, und es erfolgt jetzt reichlicher Stromdurchgang bei einem Kathodenpotential, welches unter dem zur Wasserentwicklung im gegebenen Fall erforderlichen liegt, also negativer ist als dieses. Die chemische Arbeit des Stromes an der Kathode besteht jetzt ausschließlich in der Reduktion des Depolarisators, die kathodische Stromausbeute an Reduktionsprodukten desselben beträgt 100%. Ist die Wirkung des Oxydationsmittels keine so energische, daß dasselbe bei gegebener Stromstärke Wasserstoff von kleinerem P_H, als zur Entwicklung freien Wasserstoffs nötig ist, mit der gleichen Geschwindigkeit verbraucht, wie der Strom diesen Wasserstoff erzeugt, so verbleiben unverbrauchte Anteile des Wasserstoffs in der Elektrode, seine Konzentration und damit sein elektrolytischer Lösungsdruck steigen, und das Potential erreicht den zur Entwicklung freien Wasserstoffs erforderlichen Betrag. In solchem Falle wird elektrolytische Reduktion nur von einem kleineren oder größeren Teile des Stromes, also mit einer unter 100% liegenden Stromausbeute, durchgeführt werden; denn es besteht die Tatsache, daß als Gas, im Zustande der Molekel H_2, von der Elektrode entweichender Wasserstoff keine oder nur äußerst geringfügige Reduktionskraft besitzt.

Diesen gegenüber Oxydationsmitteln hervortretenden, eigenartigen Unterschied zwischen dem sich frei entwickelnden und dem eben auf oder in der Elektrode aus dem Ionenzustande heraustretenden, dem „naszierenden", Wasserstoff kann man sich darin begründet denken, daß man entweder, wie wir es oben zur Deutung des elektromotorischen Verhaltens der Oxydationsmittel schon taten, ihnen die Fähigkeit zuschreibt, einer mit ihnen in Berührung befindlichen Elektrode eine Beladung von freiem Sauerstoff unter bestimmtem Druck zu erteilen, oder daß man annimmt, daß der Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln aus den zunächst aus den Ionen entstehenden, vielleicht vom Elektrodenmaterial in Gestalt von Hydrüren oder Legierungen gebundenen, Wasserstoffatomen: $2H \rightarrow H_2$, mit endlicher Geschwindigkeit verläuft. Dann wird ein Oxydationsmittel um so stärker eine Kathode depolarisieren, je schneller es entweder einen größeren Sauerstoffdruck immer wieder auf der Elektrode erzeugt und dadurch hier entstehenden Wasserstoff verbrennt, oder je größer die Geschwindigkeit ist, mit welcher es Wasserstoffatome verbraucht, verglichen mit derjenigen, mit welcher diese in Wasserstoffmolekeln übergehen. Da meist, wie wir sehen werden, die Kathodenpotentiale, bei denen Oxydationsmittel reduziert werden, erheblich oberhalb von deren Eigenpotentialen liegen, so wird es den späteren Darlegungen entsprechen, wenn wir der zweiten Auffassung den Vorzug geben.

In folgendem soll zunächst angenommen werden, daß die kathodische Betätigung des Stromes ausschließlich eine Reduktionswirkung ist und ohne Wasserstoffentwicklung verläuft, eine Bedingung, welcher in sehr vielen Fällen praktisch leicht zu entsprechen ist.

b) Die elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung.

Der Vorgang einer elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung beruht im wesentlichen auf einer ähnlichen Verschiebung eines elektrochemischen

Gleichgewichts durch kathodische Polarisierung, wie etwa die kathodische Metallabscheidung: es handelt sich bei beiden Fällen um umkehrbare Vorgänge. Es wurde oben (S. 128) schon gezeigt, daß an einer Elektrode, welche z. B. mit einer Ferro-Ferri-Lösung im elektrischen Gleichgewicht ist, auch das Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ herrscht. Für dieses verlangt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \times c_H}{c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times c_{H^{\cdot}}} = \text{konst.} \tag{1}$$

Bezeichnet P_H den elektrolytischen Lösungsdruck der jenem Gleichgewicht entsprechenden Wasserstoffkonzentration in der Elektrode, $p_{H^{\cdot}}$ den zugehörigen osmotischen Druck des $H^{\cdot}$ in der Lösung, so folgt, da P_H proportional c_H und $p_{H^{\cdot}}$ proportional $c_{H^{\cdot}}$ ist, daß auch ist

$$\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \times P_H}{c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times p_{H^{\cdot}}} = \text{konst.} = k \quad . \tag{1a}$$

Das Potential der gedachten Elektrode kann daher ebensowohl durch

$$+\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}$$

wie durch

$$+\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \tag{2}$$

ausgedrückt werden.

Werden nun einer so auf ihrem Eigenpotential oder „natürlichen" Potential befindlichen Elektrode von außen negative Ladungen zugeführt, wird also im Sinne unserer Bezeichnungsweise ihr Potential positiver gemacht, so kann die Folge der dadurch hervorgerufenen Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts nur eine Erhöhung von P_H auf Kosten verschwindender $H^{\cdot}$ sein (vgl. S. 165), und diese muß begleitet sein von einer Änderung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ zu ungunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ zugunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$, d. h. es muß Reduktion von Ferri- zu Ferroion stattfinden. Da also die Stromwirkung diesen Ionenvorgang hervorruft, und man sie nach Formel (2) formal auch so behandeln kann, als bestände sie nur in diesem, so kann man den kathodischen Vorgang auch schreiben:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

analog

$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag \quad ,$$

wobei man jedoch aus den schon bei Besprechung der elektromotorischen Betätigung einer Ferri-Ferro-Elektrode erörterten Gründen wieder zu berücksichtigen hat, daß die erstere Gleichung nur der vereinfachte Ausdruck eines in Wirklichkeit wohl nicht ohne Mitwirkung des Wasserstoffs verlaufenden Vorganges ist.

Polarisiert man dagegen die gedachte Elektrode durch Zuführung positiver Ladungen, also anodisch, macht man also ihr Potential negativer, so müssen in ihr $H^{\cdot}$ entstehen, also P_H sich vermindern, womit eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ zugunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$, also eine Oxydation von Ferro- zu Ferri-Ion eintreten muß. Auch hier besteht rein formal die Analogie:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$Ag + \oplus \rightarrow Ag^{\cdot} \quad .$$

Ganz ähnlich kann man sich das Verhalten einer Jodelektrode vorstellen, wenn man an ihr bei ihrem natürlichen Potential das Gleichgewicht $J_2 + 2H \rightleftarrows 2J' + 2H^{\cdot}$ annimmt. Dieses Potential ist also, wenn P_H und $p_{H^{\cdot}}$ sich jetzt auf die in

diesem Gleichgewicht herrschenden H- bzw. H'-Konzentration beziehen, ebensogut durch

$$+\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_H}{p_{H'}}\right)^2$$

wie durch

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k' c_{\mathcal{J}_2}}{(c_{\mathcal{J}'})^2} \tag{3}$$

auszudrücken. Durch kathodische Polarisierung muß sich hierbei $c_{\mathcal{J}_2}$ vermindern, durch einen Vorgang, den man

$$J_2 + 2\ominus \rightarrow 2J'$$

schreiben kann, also durch eine Reduktion, während bei anodischer Polarisation $c_{\mathcal{J}_2}$ sich vermehren muß durch den Vorgang

$$2J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \quad ,$$

eine Oxydation.

Wie nun an einer Silberelektrode, welche in Silberlösung taucht, mit beträchtlicher Stromstärke Silberabscheidung vor sich geht, sowie ihr von außen negative Ladungen, Silberauflösung aber, sobald ihr positive Ladungen aufgezwungen werden, so findet auch an einer Ferro-Ferri-Elektrode oder an einer Jodelektrode bei kathodischer Polarisierung über das Eigenpotential hinaus alsbald Reduktion, bei entsprechender anodischer Polarisierung alsbald Oxydation statt, und zwar jedesmal mit beträchtlicher, mit stärker werdender Polarisierung rasch ansteigender Stromstärke. Denn in allen drei gedachten Fällen handelt es sich um Ionenvorgänge, und solche dürfen wir ja (S. 170) im allgemeinen als mit nahezu unendlich großer Geschwindigkeit verlaufend annehmen, also nicht durch merkliche Widerstände beeinträchtigt, welche sie hindern, sich zu vollziehen, wenn hierzu sich die Gelegenheit bietet. Sobald also durch Überschreiten des Eigenpotentials einer Elektrode nach der einen oder anderen Richtung die Möglichkeit eines Reduktions- oder Oxydationsvorganges gegeben ist, wird dieser auch mit erheblicher Geschwindigkeit, also erheblicher Stromstärke eintreten. Für elektrolytische Reduktionen (und Oxydationen) unter Ladungsänderungen muß also die Stromstärke-Spannungskurve nach Überschreiten des Eigenpotentials der vorliegenden Lösung schnell ansteigen; F. Haber und R. Russ[1]) haben dies auch für eine Jodjodwasserstofflösung durch sorgfältige Untersuchungen bestätigt (s. Fig. 73 auf S. 303).

Gegenüber einer kathodischen Metallabscheidung tritt nun aber bei diesen Reduktionen ein Unterschied hervor. Denken wir uns eine Metallelektrode in eine Metallsalzlösung tauchend, so daß ihr Potential $+\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ wäre, und polarisieren diese um einen bestimmten kleinen Betrag $\Delta\varepsilon$ über ihr Eigenpotential hinaus kathodisch, während wir die Konzentration der Metallionen in der Lösung konstant und durch geeignete Rührung auch an der Kathode auf bestimmtem Betrage (S. 167) halten, so wird die durch die Polarisierung bewirkte Störung des Gleichgewichtes zwischen Kathode und Lösung einen Strom von konstanter Stärke hervorrufen, da die Geschwindigkeit der Metallabscheidung nur durch diejenige der Nachlieferung der Metallionen aus der Lösung an die Kathode bedingt ist, bei konstanter Konzentration des gut bewegten Elektrolyten also sehr bald nach Stromschluß unveränderlich ist. Die Metallabscheidung kann angesichts der Konstanz von P an der gegenseitigen Entfernung von $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ und ε nichts ändern.

Im Falle der Reduktion eines in der Lösung vorhandenen Stoffes zu einem ebenfalls in der Lösung verbleibenden, also mit veränderlicher, und zwar steigen-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 257 (1904).

der Konzentration in dieser auftretenden Ion wird nun aber durch den Fortgang der Reduktion das natürliche Potential der Lösung, als welche wieder eine Ferri-Ferro-Lösung angenommen sei, also der Betrag $+ \varepsilon_1 = \frac{RT}{F} \ln k \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$, dauernd verändert. Nehmen wir an, daß auf irgend eine Weise, etwa durch Anwendung einer mit dem festen Stoff in Berührung befindlichen, also dauernd gesättigten Lösung des Oxydationsmittels, dessen Konzentration konstant bleibt, so muß ε_1 durch Anreichern des Reduktionsproduktes im Elektrolyten immer positiver werden. Ist nun das durch kathodische Polarisierung anfangs angelegte Potential um einen gewissen Betrag, etwa $\Delta\varepsilon_1$, positiver als ε_1, so entspricht es diesem Umstande, daß unmittelbar an der Kathode ein Verhältnis $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ herrscht, in welchem $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ etwas kleiner ist als im übrigen Elektrolyten, und $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ um den gleichen Betrag größer, weil $Fe^{\cdot\cdot}$ eben aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Reduktion entstanden ist. Wird nun auch durch geeignete Bewegung des Elektrolyten dafür gesorgt, daß $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ der Kathode mit konstanter Geschwindigkeit immer zugeführt wird, so muß doch zugleich, da, sofern Wiederoxydation an der Anode verhindert ist, im ganzen Elektrolyten $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ durch den Reduktionsvorgang gesteigert wird, sein Wert an der Kathode immer höher steigen. Damit wird der Abstand des Eigenpotentials des Elektrolyten vom angelegten konstanten Kathodenpotential, also der Betrag $\Delta\varepsilon_1$, immer kleiner und konvergiert gegen Null. Die Stromstärke wird infolgedessen auch bei guter Bewegung des Elektrolyten stetig von ihrem Anfangswert bis auf Null abfallen, wenn das Kathodenpotential konstant bleibt. Soll andererseits die Stromstärke konstant bleiben, so muß man in dem Maße, wie die Reduktion fortschreitet, das Kathodenpotential immer positiver machen. Schneller als im oben gedachten Falle, „polarisiert" sich, wie man es bezeichnet, die Elektrode, wenn während der Elektrolyse auch die Konzentration des Oxydationsmittels in der Lösung veränderlich ist, also sich vermindert.

Der eben erörterte Unterschied der Metallabscheidung (nicht polarisierbare Elektrode) und der elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung (polarisierbare Elektrode) macht sich bei Aufnahme der Strom-Spannungskurve dadurch geltend, daß diese im letzteren Falle nach Überschreiten des natürlichen Potentials der Elektrode nicht so steil ansteigt als im ersteren.

c) Elektrolytische Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehalts der Molekel des reduzierbaren Körpers.

I. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für diese elektrochemischen Vorgänge.

Bei der elektrolytischen Reduktion unter Verminderung des Sauerstoffgehaltes des Oxydationsmittels ist wiederum bei einem Kathodenpotential, welches unterhalb des zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen liegt, Stromdurchgang nur in dem Maße möglich, als der entladene Wasserstoff durch den Depolarisator verbraucht wird. Aber die Wechselwirkung dieser beiden Stoffe ist hier keine solche, welche wie die Änderung von Ionenladungen außerordentlich schnell verläuft, sondern sie vollzieht sich im allgemeinen mit nur endlicher Geschwindigkeit, wie solches für rein chemische Oxydationen und Reduktionen organischer Körper allgemein bekannt ist. Das Verdienst, auf diesen für die Theorie der elektrolytischen Reduktion grundlegenden Punkt zuerst hingewiesen zu haben, gebührt F. Haber[1]).

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 32, 193 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1900, 433; Zeitschr. Elektroch. 7, 304 (1900).

Erinnern wir uns der Berthollet-Nernstschen Auffassung (S. 171) der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft}}{\text{Widerstand}},$$

so heißt das im vorliegenden Falle, daß, auch wenn die Möglichkeit für die Wechselwirkung von Wasserstoff und Depolarisator dem Kathodenpotential, also der Triebkraft nach besteht, diese sich noch nicht in irgend erheblichem Maße zu betätigen braucht, wenn dieser Betätigung merkliche Widerstände entgegenstehen. Man sieht aber auch, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit, hier also die Stromstärke, steigern, die Widerstände überwinden kann durch Erhöhung der Triebkraft, also hier des Kathodenpotentials, unter welchem man die Wasserstoffionen sich entladen läßt.

Die Möglichkeit für den Beginn der Depolarisation ist gegeben, sowie man das Kathodenpotential über das Eigenpotential der Elektrode im vorliegenden Elektrolyten von außen her steigert. Daß dieses Eigenpotential von Oxydationsmitteln, welche bei ihrer Betätigung keine Änderungen von Ionenladungen bewirken, bald — für umkehrbare Wirkungen — einem Gleichgewicht entspricht, bald — bei nicht umkehrbaren Wirkungen — weit von einem solchen entfernt liegen und dann sehr unbestimmt sein kann, wurde in Kapitel 8 (S. 134 und 135) gezeigt. Nehmen wir ein Potential der ersteren Art an, also ein wirkliches Gleichgewichtspotential, z. B. das einer Elektrode, welche in eine Lösung von Chinon und Hydrochinon taucht, ein Potential, welches wir oben (S. 134) als völlig analog dem einer Ferri-Ferro-Elektrode oder einer Jod-Jodid-Elektrode kennen lernten, so folgt, da der Reduktion des Chinons (wie der Oxydation des Hydrochinons) gewisse Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß durch eine geringe kathodische oder anodische Polarisierung über das Gleichgewichtspotential der Lösung hinaus noch keineswegs ein schnelles Ansteigen des Stromdurchganges hervorgerufen wird, sondern daß zur Herbeiführung desselben erst die Polarisierung erheblich, und zwar so weit gesteigert werden muß, daß die Reduktion des Chinons (bzw. die Oxydation des Hydrochinons) mit einer einen stärkeren Stromdurchtritt gestattenden Geschwindigkeit sich vollzieht. Dieser wichtige Unterschied der beiden hier behandelten Arten der elektrolytischen Reduktion (und Oxydation) ist von F. Haber und R. Russ[1]) klargestellt und experimentell bewiesen worden.

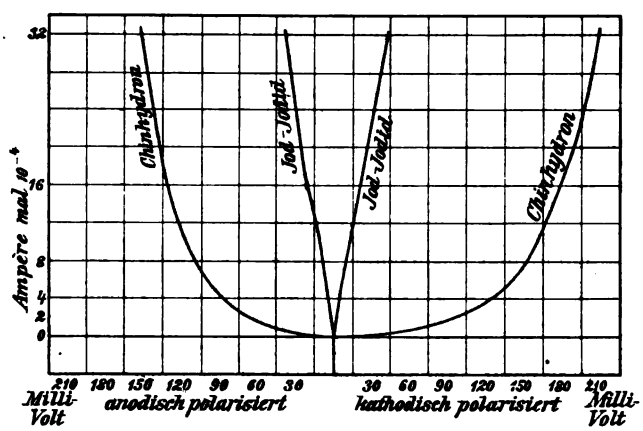


Fig. 73.

Den Sachverhalt erläutern die folgenden Versuchsergebnisse[2]), welche an einer glatten Platinelektrode gewonnen wurden, als diese einerseits in einer Lösung von Chinhydron, der Verbindung gleicher Molekeln von Chinon und Hydrochinon $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, andererseits in einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure mit ansteigendem Potential erst kathodisch, dann anodisch polarisiert wurde.

In der Kurvenzeichnung Fig. 73 sind die Abstände der beobachteten Potentiale vom natürlichen Potential der betreffenden Elektrode als Abszissen, die zu-

[1]) Zeitschr. physik. Ch. 47, 257 (1904).
[2]) A. a. O. S. 316, Versuch IIa und IIb; S. 326, Versuch a und b.

Strom in Ampere $\times 10^{-4}$ auf 1,5 qcm	Potential bei kathodischer Polarisierung	Abstand vom natürlichen Potential in Volt	Potential bei anodischer Polarisierung in Volt	Abstand vom natürlichen Potential in Volt
1. Der Elektrolyt enthält 0,2 Grammäquivalente Chinhydron in 1 Liter				
0	— 0,6600		— 0,6600	
0,25	— 0,6296	+ 0,0304	— 0,6851	— 0,0251
0,5	— 0,6102	+ 0,0498	— 0,7001	— 0,0401
1	— 0,5881	+ 0,0719	— 0,7170	— 0,0570
2	— 0,5624	+ 0,0976	— 0,7340	— 0,0740
4	— 0,5348	+ 0,1252	— 0,7515	— 0,0915
8	— 0,5074	+ 0,1526	— 0,7695	— 0,1095
16	— 0,4820	+ 0,1780	— 0,7885	— 0,1285
32	— 0,4525	+ 0,2075	— 0,8083	— 0,1483
64	— 0,4221	+ 0,2379	— 0,8301	— 0,1701
2. Elektrolyt enthält 0,2012 Grammäquivalente Jod und 0,0726 Grammäquivalente Jodwasserstoff in 1 Liter				
0	— 0,6737		— 0,6745	
0,25	— 0,6733	+ 0,0004	— 0,6745	— 0,0000
0,5	— 0,6728	+ 0,0009	— 0,6745	— 0,0000
1	— 0,6720	+ 0,0017	— 0,6750	— 0,0005
2	— 0,6708	+ 0,0029	— 0,6765	— 0,0020
4	— 0,6680	+ 0,0057	— 0,6787	— 0,0042
8	— 0,6636	+ 0,0101	— 0,6829	— 0,0084
16	— 0,6533	+ 0,0204	— 0,6917	— 0,0172
32	— 0,6292	+ 0,0445	— 0,7098	— 0,0353
64	— 0,562	+ 0,111	— 0,7424	— 0,0619

gehörigen Stromstärken als Ordinaten eingetragen, und man sieht, wie in der Jodjodwasserstoffsäure alsbald bei Überschreiten des natürlichen Potentials lebhafter Stromdurchgang eintritt, während beim Chinhydron hierzu erst eine erhebliche Potentialsteigerung sowohl bei kathodischer wie bei anodischer Polarisierung erforderlich ist.

Während in gut bewegtem Elektrolyten Elektroden aus Metallen, welche aus ihrer Lösung vom Strome abscheidbar sind, in den Lösungen ihrer einfachen Salze im allgemeinen nur sehr wenig über ihr Eigenpotential hinaus polarisiert werden können, und Elektroden, an denen Änderungen der Ionenladungen lediglich im Elektrolyten sich vollziehen, schon etwas erheblicher, wenn auch immer noch wenig über ihr Eigenpotential sich polarisieren lassen, gestatten solche Elektroden, an denen der ihr Potential bestimmende Vorgang nur mit beschränkter Geschwindigkeit verläuft, auch in bewegter Lösung sehr beträchtliche Polarisierung über ihr Gleichgewichtspotential hinaus, bis lebhafter Stromdurchtritt durch sie erfolgt. Die hier erörterten Unterschiede sind also, wie man sieht, nur graduelle.

II. Über die Beziehung des Kathodenpotentials zur Stromstärke und zur Konzentration des Depolarisators bei elektrolytischen Reduktionen im engeren Sinne.

Der eben gekennzeichnete Unterschied der elektrolytischen Reduktionen, welche unter Ladungsänderung, und derjenigen, welche unter Änderung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehalts der Depolarisatoren verlaufen, lehrt, daß bei Vorgängen

der letzteren Art das natürliche Potential der Elektrode gegen den Elektrolyten nicht im gleichen Sinne maßgebend ist für den „Beginn" des Vorganges wie bei Ionenreaktionen. Es ist daher auch für die theoretische Behandlung solcher elektrolytischen Reduktionen nicht von ausschlaggebender Bedeutung, daß wir die Oxydationspotentiale vieler nicht umkehrbarer Oxydationsvorgänge nur unsicher kennen. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeit solcher elektrolytischen Reduktionen ist aber ihre Theorie von HABER[1]) eingehend entwickelt worden.

Als reduzierbare Körper kommen hierbei sowohl Ionen, wie NO_3', NO_2', ClO_3', ClO', als auch Nichtelektrolyte, wie $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4O_2$, $CH_3CO\,CH_3$, in Frage. Ein grundsätzlicher Unterschied beider Stoffarten für den Verlauf der Reduktion besteht nicht, da es sich bei allen jenen Fällen nur um eine Entziehung von Sauerstoff aus dem Depolarisator handelt. Sollen Nichtelektrolyte reduziert werden, so ist zur Ermöglichung des Stromdurchganges, der Elektrolyse der Lösung, ein Elektrolyt hinzuzufügen, welcher an der Kathode Wasserstoff zu geben vermag. Je nachdem dieser eine Säure oder ein Alkalisalz, bzw. freies Alkali ist, herrscht an der Kathode saure oder alkalische Reaktion, wodurch der Verlauf der Reduktion gelegentlich verschiedenartig beeinflußt werden kann. Natürlich kann man auch bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Ionen den Elektrolyten an der Kathode bald sauer, bald alkalisch halten.

Nehmen wir nun an, daß an der Kathode eine elektrolytische Reduktion im Sinne der Gleichungen

$$RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow R + H_2O$$

oder

$$R_1 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow RH_2$$

vor sich geht. Die elektrische Energie, welche hierzu erforderlich ist, wollen wir durch die Formel

$$E = RT \ln \frac{C_H}{c_{H^{\cdot}}} \quad . \tag{4}$$

ausdrücken, in welcher C_H die während des Vorganges in der Elektrodenoberfläche herrschende, dauernd vom Depolarisator verminderte und vom Strome ergänzte Wasserstoffkonzentration ist, während $c_{H^{\cdot}}$ sich auf den Elektrolyten bezieht.

Die Geschwindigkeit eines Vorganges, wie er etwa der ersteren der obigen Gleichungen entspricht, und den wir als einen eindeutig, nicht umkehrbar, verlaufenden annehmen wollen, wird für konstante Temperatur nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung ausgedrückt durch die Formel:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k\,C_{RO}\,(C_H)^2 \quad . \tag{5}$$

Hierin bedeutet $-dC_{RO}$ die Konzentrationsverminderung, welche RO in der kleinen Zeitdauer dt erfährt, das Verhältnis beider entspricht also dem in der Zeiteinheit von der Reaktion vollzogenen Umsatze, der Reaktionsgeschwindigkeit. Da hier nur von solchen elektrolytischen Vorgängen die Rede sein soll, welche mit der theoretischen Stromausbeute verlaufen, so ist die in der Zeiteinheit bewirkte Konzentrationsverminderung von RO der Stromstärke J proportional:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = k'J \quad . \tag{6}$$

Aus (5) und (6) folgt unter Zusammenziehung der Konstanten

$$J = k''\,C_{RO}\,(C_H)^2$$

$$\text{bzw. } C_H = \left(\frac{J}{k''\,C_{RO}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \tag{7}$$

[1]) A. a. O.

Setzt man diesen Wert von C_H in (4) ein, so erhält man;

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k'' C_{RO} (c_{H^+})^2} \quad . \tag{8}$$

Hält man während des Prozesses c_{H^+} konstant, was meist leicht mit befriedigender Annäherung zu erreichen ist, so kann auch $(c_{H^+})^2$ in die Konstante mit-einbezogen werden, und man erhält schließlich

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}} \quad , \tag{9}$$

wofür man auch schreiben kann

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{RO}} - \text{konst.} \tag{10}$$

Die Konstante k_1 in (9) ist also, wie aus dieser Entwicklung hervorgeht, ein Multiplum von k in (5), also der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des fraglichen Vorganges. Der Wert C_{RO} ist natürlich die unmittelbar an der Elektrode herrschende Konzentration des Depolarisators. Sie kann hier durch die an der Elektrode auftretenden Verarmungserscheinungen kleiner sein als in entfernteren Teilen des Elektrolyten. Schließt man aber durch Wahl einer nicht zu großen Stromdichte und durch lebhafte Bewegung des Elektrolyten das Bestehen wesentlich verdünnterer Lösungen an der Elektrode aus, so entspricht die in (9) zum Ausdruck kommende logarithmische Beziehung zwischen elektrischer Energie, also auch dem Kathodenpotential, und der Stromstärke, bzw. zwischen jenem und der Konzentration des Depolarisators in vielen von F. Haber[1]) und von R. Russ[2]) genau studierten Fällen den Tatsachen. Die genannten Beziehungen lassen sich stets durch Kurven[3]), wie sie in der nebenstehenden Figur 74 gezeichnet sind, wiedergeben. In dieser stellt die ausgezogene Kurve den Einfluß wechselnder Stromstärken auf das Kathodenpotential dar; erstere sind auf der rechten Ordinate der Figur verzeichnet. Die punktierte Kurve zeigt den Einfluß wechselnder Konzentrationen, welche auf der linken Ordinate verzeichnet sind, auf das Kathodenpotential.

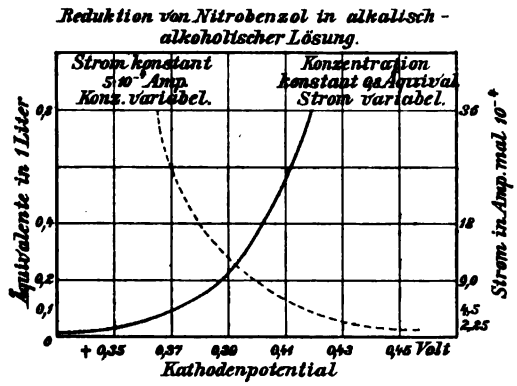


Fig. 74.

Bei der sorgfältigen Verfolgung dieser Dinge zeigte sich nun aber, daß eine Gleichung von der Form (9) den Beobachtungen quantitativ nicht ganz streng entsprach, sondern daß die rechte Seite der Gleichung zur genauen Wiedergabe der Tatsachen noch mit einem Faktor x multipliziert werden muß, welcher größer ist als 1. Genauer wird die fragliche Beziehung also wiedergegeben durch:

$$E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}} \quad , \tag{11}$$

d. h. die für eine elektrolytische Reduktion wirklich gebrauchte elektrische Arbeit

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Nach Vers. 3 u. 6a a. a. O.

ist etwas größer, als sie sich nach der Theorie ergibt, wenn man, wie es geschah, von der Vorstellung ausgeht, daß der Depolarisator unmittelbar auf den in der Elektrodenoberfläche abgeschiedenen Wasserstoff einwirkt. Es dürfte aber nach F. HABER und R. RUSS zutreffender sein, den abgeschiedenen Wasserstoff auch hier, wo er nicht in die Atmosphäre entweicht, ganz so wie es oben (S. 183 und 188) für letzteren Fall geschah, als eine, hier besonders dünne, die Elektrode bedeckende Gashaut zu denken, welche vom Depolarisator immer weggefressen, vom Strome wieder ergänzt wird. Hierzu aber muß der Strom, wie es oben dargetan wurde, gewissermaßen von jenseits der Gashaut her Ionen an dieser zur Entladung bringen, d. h. er hat eine größere elektrische Arbeit zu leisten, als wenn die Ionenladungen nur durch das in der Helmholtzschen Doppelschicht angenommene, ideal dünne Dielektrikum hindurch zur Abgabe an die Elektrode gelangten. Der Faktor x erwies sich für gegebene Arbeitsbedingungen als eine Konstante.

Fügen wir schließlich noch den Fall einer umkehrbaren elektrolytischen Reduktion an, ein Fall, welcher praktisch freilich gegenüber dem erstbesprochenen sehr zurückzutreten scheint, so nimmt für einen solchen die Formel der Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck an:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = kC_{RO}(C_H)^2 - k'''C_R C_{H_2O} \quad , \tag{12}$$

da in solchem Falle der durch die elektrolytische Reduktion entstandene Körper R im Sinne der Gleichung

$$R + H_2O \rightarrow RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \quad ,$$

also der Reduktion entgegen, sich zu betätigen strebt. In nicht zu konzentrierter wässeriger Lösung darf die Konzentration des Wassers als konstant gelten; man kann daher für (12) auch schreiben:

$$-\frac{dC_{RO}}{dt} = kC_{RO}(C_H)^2 - k'''C_R \quad . \tag{12a}$$

In ähnlicher Weise wie oben gelangt man dann hier für konstante $H^{\cdot}$-Konzentration zu der Formel

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \quad . \tag{13}$$

Auch hier muß zum Anschluß der Theorie an die Beobachtungen ein Faktor $x > 1$ eingeführt werden. Die so erhaltene Formel:

$$E = x \cdot \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \quad . \tag{14}$$

wurde durch die Beobachtungen von F. HABER und R. RUSS für die Reduktion des Chinons auf das beste bestätigt.

III. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials.

Für nicht umkehrbar verlaufende elektrolytische Reduktionen, wie z. B. die des Nitrobenzols, zeigt Formel (11), daß deren Verlauf von zwei Konstanten x und k_1 abhängt, in welch letzterer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Einwirkung des Depolarisators auf den elektrolytischen Wasserstoff enthalten ist. Erinnert man sich, daß dieser, wie in Kapitel 11 (S. 196—200) gezeigt wurde, in vielen Fällen so entsteht, daß zunächst Wasserstofflegierungen des Kathodenmaterials sich bilden, oder daß er von anfangs erzeugten Alkali- oder Erdalkalimetallegierungen des Kathodenmaterials erst entwickelt wird, so ergibt sich die Möglichkeit, daß je nach dem Wege, auf welchem bei einem gegebenen Kathoden-

potential der Wasserstoff frei wird, er mit verschiedener Geschwindigkeit auf den Depolarisator wird wirken können. Daraus folgt, daß für den Verlauf elektrolytischer Reduktionen das Kathodenmaterial von sehr wichtigem Einfluß sein muß.

Es kommt hinzu, daß oft lösliche Metalle, zumal im feinverteilten Zustande, kräftige Reduktionsmittel sind. Alsdann können solche auf einer Kathode vorhandenen Metalle, ganz wie der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff, rein chemisch auf den Depolarisator wirken, indem sie selbst als Ionen in den Elektrolyten übergehen. Diese werden dann vom Strome wieder entladen und zwar leicht in schwammiger Form, reduzieren wieder usf.

Wie immer nun der Mechanismus dieser Einflüsse des Kathodenmaterials zu denken sein mag, ihr Wesen besteht darin, daß die verschiedenen Kathodenmetalle Änderungen in der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktionen herbeiführen können, und zwar ohne daß ihre Menge durch die Reaktion eine Änderung erfährt. Derartige Wirkungen lernten wir oben (S. 135) als katalytische[1]) kennen. Es ist also zu erwarten, daß das Elektrodenmaterial mannigfach katalytisch auf elektrolytische Reduktionen einwirken, der Faktor k_1 in (11) also in seinem Betrage vom Elektrodenmaterial abhängen wird.

Mancherlei, auf den ersten Blick recht überraschende Beobachtungen nach dieser Richtung lagen vor, ehe ihre theoretische Deutung gefunden war. So wird an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher zu Anilin vom Strome reduziert als an Platinkathoden[2]), an welchen der Strom nur bis zum Phenylhydroxylamin reduziert. Parallel damit geht, daß Metalle, an welchen Anilin elektrolytisch entsteht, ihrerseits sehr leicht Phenylhydroxylamin rein chemisch zu Anilin reduzieren[3]). Weitere Beispiele sind: die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak erfolgt besonders leicht an Kupferkathoden[4]); Nitrate werden nur bis zu Nitriten reduziert an mit Kupferschwamm bedeckten Kathoden, welcher den gleichen Vorgang auch rein chemisch bewirken kann[5]); chlorsaure Salze unterliegen im allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduktion, fallen ihr aber — entsprechend der besonders leichten chemischen Reduzierbarkeit der Chlorsäure durch Eisen[6]) — an Eisenkathoden sehr stark anheim[7]), während angesäuerte Chloratlösungen an Zink leichter als an Kadmium und an diesem leichter als an Platin elektrolytisch reduzierbar sind[8]). Indigo wird rein chemisch durch Zink und elektrolytisch allein an Zinkkathoden zu Indigweiß reduziert[9]), usf.

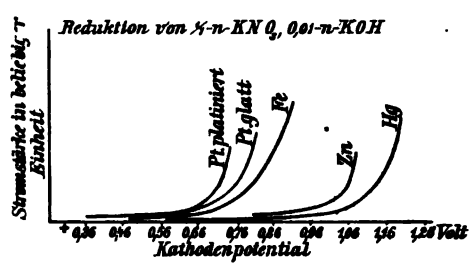


Fig. 75.

Diese Verhältnisse hat zuerst E. MÜLLER[10]) theoretisch näher untersucht und dabei vor allem experimentell festgestellt, daß zur Erzielung einer gewissen Stromstärke bei Gegenwart eines Depolarisators an verschiedenen Metallen sehr verschiedene Kathodenpotentiale erforderlich sind. Die nebenstehenden, für die Reduktion einer Salpeterlösung gewonnenen Kurven erläutern dies (Fig. 75).

[1]) Es ist auch möglich, daß irgend welche im Elektrolyten vorhandenen Stoffe für elektrolytische Reduktionen als Katalysatoren wirken. Wir werden weiter unten (S. 321) in Titansalzen solche Stoffe kennen lernen.

[2]) K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 2, 473 (1895).

[3]) A. CHILESOTTI, Zeitschr. Elektroch, 7, 718 (1901).

[4]) K. ULSCH, Zeitschr. analyt. Ch. 30, 11; Zeitschr. Elektroch. 8, 546 (1896).

[5]) E. MÜLLER u. J. WEBER, Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).

[6]) W. S. HENDRIXSON, Amer. Chem. Journ. 32, 242 (1904).

[7]) F. FOERSTER, Zeitschr. Elektroch. 4, 386 (1898).

[8]) A. VOEGE, Journ. phys. Chem. 3, 577 (1899).

[9]) A. BINZ u. A. HAGENBACH, Zeitschr. Elektroch. 5, 103 (1898) u. 6, 261 (1899).

[10]) Zeitschr. anorgan. Ch. 26, 1 (1900).

Sie zeigen, daß die Wirkung der verschiedenen Kathodenmaterialien wesentlich in einer parallel zur Achse der Potentiale erfolgenden Verschiebung der Strom-Potentialkurven besteht. Ganz Ähnliches hat später R. Russ[1]) für eine Anzahl von Reduktionsprozessen festgestellt. Die in Fig. 76 wiedergegebenen Kurven zeigen die von ihm gefundene Beziehung von Kathodenpotential und Stromstärke für die Reduktion von Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Schreibt man die Gleichung (11) in die Form

$$E + x\frac{RT}{2}\ln k_1 C_{RO} = x\frac{RT}{2}\ln J \quad , \tag{15}$$

so sieht man, daß bei gegebenem Betrage von C_{RO} je nach der Größe von k_1 zu E ein mehr oder weniger erheblicher, konstanter Betrag zu addieren ist, um einen bestimmten Wert von J zu erreichen, d. h. durch wechselnde Beträge von k_1 wird eine Verschiebung der Strom-Potentialkurven parallel zur E-Achse hervorgerufen. Wenn nun tatsächlich in vielen Fällen beobachtet ist, daß der Einfluß des Elektrodenmaterials in einer solchen Parallelverschiebung der Strom-Potentialkurven besteht, so ist damit erwiesen, daß der oben ausgesprochenen Erwartung gemäß der Einfluß des Kathodenmaterials in einer Änderung von k_1 zum Ausdruck kommt. Damit ist dieser katalytische Einfluß auch zahlenmäßig zu ermitteln.

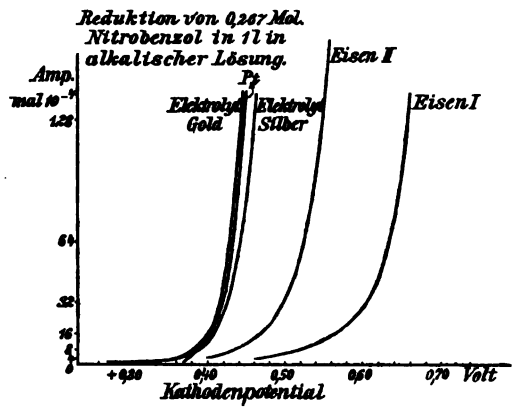


Fig. 76.

Ein Blick auf die Kurven Fig. 75 und 76 lehrt nun aber, daß der Einfluß des Elektrodenmaterials nicht ausschließlich in einer Parallelverschiebung der Kurven beruht, sondern daß diese auch von Fall zu Fall etwas verschiedene Krümmung zeigen. Für eine logarithmische Kurve $x = a\,l\,y$ bestimmt der Parameter a die Krümmung. Wir werden also einen weiteren Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Betrag des Faktors x aus obigen Kurven folgern. Angesichts der oben erörterten Bedeutung dieses Faktors ist dies auch nur zu erwarten, da die Adsorption einer dünnen Gashaut an wechselnden Materialien offenbar in verschiedener Art und Stärke stattfinden kann.

Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen ist nun nicht allein von seiner chemischen Natur abhängig. Von großer Wichtigkeit ist auch die Beschaffenheit der Oberfläche: ist diese rauh oder gar schwammig, so erfolgt die Reduktion des Depolarisators leichter, als wenn sie glatt ist. Von sehr erheblicher Bedeutung kann auch nach R. Russ die Vorgeschichte einer Elektrode werden, indem ihre Vorpolarisierung in Abwesenheit des Depolarisators, also unter Wasserstoffentwicklung, die spätere Reduktion desselben oft sehr zu erleichtern vermag. Der durch solche Vorpolarisierung der Elektrode erteilte Zustand ist ein nur vorübergehender; er verschwindet schnell bei Stromunterbrechung, langsam, wenn an ihr elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung stattfindet. In Kurvenzeichnung Fig. 76 entspricht die mit Eisen I bezeichnete Kurve einer nicht vorpolarisierten, die mit Eisen II bezeichnete einer stark unter Wasserstoffentwicklung vorpolarisierten Eisenkathode.

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 44, 641 (1900).

Wie außerordentlich stark die Vorgeschichte der Elektrode den Wert von k_1 beeinflussen kann, zeigen folgende für die Reduktion von Hypochloritlösungen ermittelten Werte.

Metall und Vorbehandlung der Elektrode	Konzentration des Hypochlorits in Äquivalenten in 1 Liter	Kathodenpotential in Volt bei Strom $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ampere auf 1,5 qcm	Funktion $E = a \log \frac{\mathcal{J}}{k_1 C_{RO}}$ für $T = 273 + 25°$
Platin, ohne Vorpolarisierung	0,057	—	$E = 0{,}2036 \log \frac{\mathcal{J}}{0{,}0301 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Platin, lange und stark vorpolarisiert	0,8	− 0,4520	$E = 0{,}0996 \log \frac{\mathcal{J}}{8810 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Elektrolyt-Gold, schwach vorpolarisiert	0,457	—	$E = 0{,}1798 \log \frac{\mathcal{J}}{5{,}22 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Eisen, stark vorpolarisiert	0,8	− 0,0870	$E = 0{,}1444 \log \frac{\mathcal{J}}{0{,}131 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Eisen, schwach vorpolarisiert	0,8	− 0,0825	—

Da das Kathodenmaterial elektrolytische Reduktionen infolge seiner mittelbaren oder unmittelbaren Wechselwirkung mit dem Depolarisator beeinflußt, so liegt auf der Hand, daß bei verschiedenen Depolarisatoren bald das eine, bald das andere Metall das günstigste Kathodenmaterial sein wird[1]). Auch der Übergang von alkalischem zu saurem Elektrolyten beeinflußt die Wirksamkeit der Metalle verschiedenartig. Die folgenden den Messungen von Russ entnommenen Werte erläutern dies.

Elektrodenmetall	Depolarisator Nitrobenzol 0,267 Mol in 1 Liter		Depolarisator *p*-Nitrophenol 0,066 Mol in 1 Liter
	in alkoholisch-alkalischer Lösung	in alkoholisch-saurer Lösung	in alkoholisch-alkalischer Lösung
	Kathodenpotential bei $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm
Elektrolyt-Gold	+ 0,4012 Volt	− 0,1057 Volt	+ 0,5654 Volt
Blankes Platin	+ 0,4050 „	+ 0,0674 „	+ 0,5758 „
Elektrolyt-Silber	+ 0,4095 „	—	+ 0,5538 „
Gewalztes Silber	—	—	+ 0,5633 „
Eisen[2])	+ 0,5510 „	—	+ 0,5970 „
Nickel[2])	+ 0,7058 „	—	+ 0,5816 „

IV. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen.

Daß die Temperatur auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen von Einfluß sein muß, lehren die Betrachtungen in Abschnitt II; Formel (11) zeigt, daß eine Änderung der Temperatur zunächst die Krümmung der Strom-Potentialkurve

[1]) Vgl. auch W. Löb und J. Schmitt, Zeitschr. Elektroch. 10, 756 (1904).
[2]) Die Elektroden sind nicht vorpolarisiert.

ändern muß, da die für den Faktor x bestimmende Adsorption einer Gashaut von der Temperatur abhängt. Andererseits aber beschleunigt die Steigerung der Temperatur stets in sehr erheblichem Maße die Geschwindigkeit eindeutig verlaufender Vorgänge. In Formel (11) wird also mit steigender Temperatur vor allem k_1 größer werden, d. h. je höher diese ist, ein um so niederes Kathodenpotential ist zur Erzielung einer bestimmten Stromstärke erforderlich. Dem entspricht durchaus die Erfahrung.

V. Stufenweise Reduktion.

Sehr oft kommt es vor, daß ein Depolarisator nicht ein einziges Reduktionsprodukt liefert, sondern deren mehrere, von denen immer eines sauerstoffärmer bzw. wasserstoffreicher als das vorangehende wird, daß also die Reduktion des Depolarisators stufenweise erfolgt. Die Reihe HNO_3, HNO_2, $H_2N_2O_2$, H_2NOH, H_3N ist ein Beispiel hierfür.

Drücken etwa die Gleichungen

(I) $$RO_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow RO + H_2O$$

(II) $$RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow R + H_2O$$

zwei nicht umkehrbar verlaufende Reduktionsstufen aus, so gilt für den ersteren Vorgang nach (11):

(16) $$E' = x' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1' C_{RO_2}} ,$$

und für den zweiten:

(17) $$E'' = x'' \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k_1'' C_{RO}} .$$

Denken wir nun, es würde jeder der beiden Vorgänge für sich mit konstanter, und zwar Vorgang (I) mit erheblicher, Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke durchgeführt, und in der Lösung von RO_2 wie in der von RO herrsche anfangs eine und dieselbe Molekularkonzentration. Dann würden durch die Reduktion diese beiden Depolarisatoren, jeder in seiner Lösung, allmählich ihre Konzentration vermindern. Damit mag sich dann das Kathodenpotential etwa längs der Kurven A und B_1 (Fig. 77) verändern, wobei A dem Vorgang (I) und seiner Stromstärke, A_1 dem Vorgang (II) und der für diesen gedachten Stromstärke entsprechen soll. Man sieht, bei allmählicher Verminderung von C_{RO_2} rückt das Kathodenpotential, z. B. vom Punkte P_1 ab, beim Vorgang (I) so weit vor, daß nun auch Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke möglich würde, wenn im Elektrolyten für Vorgang (I) auch RO in einer dem Punkt B_1 entsprechenden Konzentration anwesend wäre; je weiter aber durch Vorgang (I) C_{RO_2} abnimmt, um so kleinere Konzentrationen von RO brauchten anwesend zu sein, damit es bei den an der Kathode vorhandenen Potentialen mit kleiner Stromstärke mitreduziert würde. Tatsächlich wird nun aber RO_2 zu RO reduziert, d. h. wenn C_{RO_2} allmählich abnimmt, steigt C_{RO} im gleichen Maße. Solange noch die den abnehmenden Werten von C_{RO_2} entsprechenden Potentiale unter denen liegen, welche die zunehmenden Werte von C_{RO} zur Reduktion mit auch nur kleiner Stromstärke erfordern, wird nur RO_2 zu RO reduziert. Schließlich aber wird C_{RO_2} so weit abnehmen, C_{RO} so weit ansteigen, daß beide bei demselben Kathodenpotential, wenn auch zunächst mit sehr verschiedenen Anteilen der gesamten Stromstärke, reduziert werden. Dann wird unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion von RO_2 auch R auf-

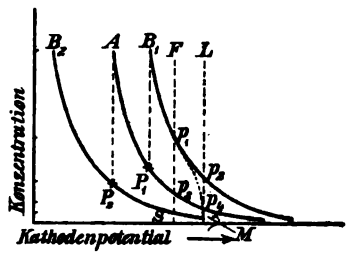


Fig. 77.

treten. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, würde der Strom, weil ja der größte Teil desselben auf Vorgang (I) entfällt, immer noch C_{RO} steigern. Würde jetzt die den Vorgang (II) bewirkende Stromstärke die gleiche bleiben, wie kurz vorher, so wäre für Vorgang (II) ein Potential erforderlich, welches unterhalb des zuvor benutzten Kathodenpotentials läge. Da dieses aber nicht von selbst herabgeht, muß die auf Vorgang (II) entfallende Stromstärke größer werden, wodurch das Kathodenpotential für Vorgang (II) bei dem erlangten Werte von C_{RO} wieder gesteigert wird, Kurve B_1 für die reine Lösung von RO nach rechts verschoben würde. Bleibt die ganze durch die Kathode fließende Stromstärke konstant, so muß also, nachdem Vorgang (II) neben (I) eingetreten ist, jener einen immer größeren, dieser einen immer kleineren Teil der Stromstärke auf sich ziehen. Durch letzteres Moment würde Kurve A für die reine Lösung von RO_2 immer mehr nach links verschoben, d. h. die bei dem immer weiter ansteigenden Kathodenpotential jetzt neben größeren Mengen von RO in der Lösung noch verbleibenden Mengen von RO_2 werden immer kleiner und verschwinden schließlich, während RO und R als Reduktionsprodukte verbleiben. Je ferner unter der anfänglich gemachten, die für (I) und (II) geltendenden Stromstärken betreffenden Voraussetzung B_1 von A liegt, um so mehr wird R unter den Reduktionsprodukten zurücktreten, um so glatter die Reduktion von RO_2 mit der anfangs für Vorgang (I) gewählten Stromstärke nur bis zur ersten Stufe, bis zu RO, verlaufen.

Es wäre nun aber unrichtig, unter der Annahme, daß ein Körper stets um so schwerer reduzierbar sei, je sauerstoffärmer er ist, die Kurvenlage von $A - B_1$ für die Vorgänge (I) und (II) für die einzig mögliche zu halten. Vielmehr ist nicht der Sauerstoffgehalt eines Depolarisators, sondern die Geschwindigkeit, mit welcher sein Sauerstoff mit kathodischem Wasserstoff reagiert, für das Reduktionspotential bestimmend, und es ist tätsächlich, wie die Erfahrung gelehrt hat, ebensowohl auch die in Figur 77 angegebene Kurvenlage $A - B_2$ für Vorgänge nach dem Schema (I) und (II) möglich; die Kurven B_2 und A mögen sich auf gleiche Stromstärken beziehen. Diese Kurvenlage zeigt den Körper RO bei gleicher Konzentration als einen stärkeren Depolarisator als es RO_2 ist. Man sieht, RO braucht in diesem Falle eine verhältnismäßig kleine Konzentration (etwa P_2 entsprechend) zu erreichen, um auch bei großer Konzentration von RO_2 (etwa A entsprechend) mit diesem reduziert zu werden. Je weiter B_2 von A abliegt, um so eher wird das erste Reduktionsprodukt von RO_2, also RO, seinerseits einen erheblichen Anteil der Stromstärke auf sich lenken und weiter zu R reduziert werden, um so eher hat es den Anschein, als führte die Elektrolyse RO_2 unmittelbar in R über.

Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$, welches dabei zunächst in Nitrosobenzol C_6H_5NO übergeht. Dieses ist aber seinerseits bei gleicher Konzentration sehr viel leichter reduzierbar als Nitrobenzol und geht dabei in Phenylhydroxylamin über. Daher werden schon sehr kleine Konzentrationen des Nitrosobenzols neben Nitrobenzol alsbald weiter reduziert, und es hätte den Anschein, als sei Phenylhydroxylamin dessen erstes Reduktionsprodukt, wenn sich nicht stets auch kleine Mengen von Nitrosobenzol in der reduzierten Lösung nachweisen ließen[1]).

Will man eine Reduktion nur bis zu einer bestimmten Zwischenstufe durchführen, so kann das also nur unter Bedingungen geschehen, bei denen die Kurvenlage $A - B_1$ vorhanden ist.

Die gegenseitige Lage der den Vorgängen (I) und (II) bei gleicher Stromstärke entsprechenden Konzentration-Potentialkurven kann durch die Wahl des Elektrodenmaterials oft sehr erheblich verändert werden. Durch diese kann man also auch die Produkte der Reduktion eines Depolarisators oft willkürlich beeinflussen. Wir werden Beispiele hierfür weiter unten mehrfach kennen lernen.

---

[1]) F. Haber, Zeitschr. Elektroch. 4, 506 (1898).

d) Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion.

Die bisherige Annahme, daß die elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht, soll nun fallen gelassen werden. Dieser Annahme kann offenbar nur so lange entsprochen werden, als das Kathodenpotential unter dem für den Beginn der Wasserstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten und an dem angewandten Elektrodenmaterial erforderlichen Werte liegt. In Fig. 77 sei dieser Wert durch die Senkrechte FS bezeichnet, die Kurven B_2, A, B_1 sollen jetzt drei verschiedenen Depolarisatoren entsprechen, wenn diese, jeder für sich in gesonderter Lösung, mit der gleichen Stromstärke J reduziert werden. Steigt nun dabei z. B. für den der Kurve B_1 entsprechenden Depolarisator das Kathodenpotential in dem Maße, wie der Verbrauch des Depolarisators fortschreitet, so schneidet B_1 die Linie FS in p_1. Von dieser Konzentration des Depolarisators an muß bei der gedachten Stromstärke J neben der weiteren Reduktion auch Wasserstoffentwicklung stattfinden. Dicht über dem zu ihrem Beginn erforderlichen Potential verläuft diese nur mit kleiner Stromdichte bzw. Stromstärke, also hier nur mit einem kleinen Teil von J. Würde mit dem vollen Betrage von J Wasserstoff entwickelt, so wäre dazu ein höheres, unter Umständen (s. S. 183) sehr viel höheres Potential als zum Beginn dieses Vorganges erforderlich. In Fig. 77 bezeichne die Senkrechte LM diesen Wert. Diese Linie zeigt die Grenze, bis zu welcher bei konstant gehaltener H'-Konzentration des Elektrolyten bei der Stromstärke J jetzt das Potential steigen kann; denn für die Wasserstoffentwicklung gibt es dann kein Hemmnis. Innerhalb der Potentiale FS und LM wird nun der der Kurve B_1 entsprechende Depolarisator unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung reduziert, welche in dem Maße, als seine Konzentration abnimmt, immer mehr an Umfang gewinnt. Da die Stromstärke, mit welcher die Reduktion des B_1 entsprechenden Depolarisators stattfindet, ein immer kleinerer Bruchteil von J wird, kann nach HABERS Formel (11) auch die Konzentration, bis zu welcher der Depolarisator bei gegebenem Potential reduziert wird, ein immer kleinerer Bruchteil derjenigen werden, welche bei der Stromstärke J demselben Potential entspräche, d. h. es hindert nichts, daß die Reduktion des Depolarisators eine sehr weitgehende wird. Das Kathodenpotential wird aber jetzt mit abnehmender Konzentration des Depolarisatiors von p_1 an nicht mehr längs der Kurve B_1 z. B. nach p_2 hin ansteigen, wie es bei konstanter Stromstärke ohne Wasserstoffentwicklung geschehen müßte, sondern es wird die Kurve $p_1 M$ die Beziehungen von Konzentration des Depolarisators und Kathodenpotential wiedergeben.

Innerhalb der Potentialgrenzen FS und LM geschieht also die Reduktion des zu B_1 gehörigen Depolarisators mit immer kleiner werdender Stromausbeute. Wie groß dieselbe in irgend einem Abschnitt des Vorganges ist, stellt man am besten in der im Kapitel 2 (S. 42) geschilderten Weise fest durch Vergleichung der aus einer elektrolytischen Zelle und gleichzeitig aus einem Knallgascoulometer entwickelten Wasserstoffmengen.

Die Lage der Kurven A und B_2 zu FS zeigt ferner, daß je stärker ein Körper eine Kathode depolarisiert, um so weiter seine Konzentration vermindert werden muß, bevor bei gegebener Stromstärke Wasserstoffentwicklung einsetzt. Da es immer die Konzentration des Depolarisators ist, welche die Erscheinungen bestimmt, so ergibt sich als selbstverständliche Folgerung, daß eine gegebene Menge eines Depolarisators um so vollständiger mit theoretischer Stromausbeute reduziert werden wird, in je kleinerem Volumen sie gelöst ist.

Bei größeren Stromdichten wird es nun, wie oben (S. 167) für die als Beispiel benutzte elektrolytische Metallabscheidung dargetan, immer schwerer, an

der Kathode dauernd die im übrigen Elektrolyten herrschende Konzentration des Depolarisators aufrecht zu halten. Es wird vielmehr an der Kathode eine um so stärkere Verarmung am Depolarisator herrschen, je größer die Stromdichte ist. Daher wird man mit um so höherer Stromdichte eine elektrolytische Reduktion mit theoretischer Stromausbeute durchführen können, je stärker der zu reduzierende Körper depolarisiert; alle Einflüsse, welche sein Depolarisationsvermögen erhöhen, z. B. gesteigerte Temperatur, werden auch ohne Verschlechterung der Ausbeute eine Steigerung der Stromdichte erlauben. Schwach depolarisierende Oxydationsmittel wird man dagegen zweckmäßig mit geringen Stromdichten reduzieren, um gute Stromausbeuten zu erhalten.

Ein Beispiel hierfür ist die Tatsache,[1]) daß man in alkalisch-alkoholischer Lösung beim Siedepunkt des Alkohols Nitrobenzol mit Stromdichten bis 0,09 Amp/qcm ohne Wasserstoffentwicklung bis zum Azobenzol reduzieren kann. Letzteres aber ist noch weiter reduzierbar, bildet freilich einen sehr viel schlechteren Depolarisator als Nitrobenzol. Sobald also dieses in der Lösung verschwunden ist, beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung, verschwindet aber, sobald man die Stromdichte auf etwa 0,02 Amp/qcm vermindert, und nun wird Azobenzol fast vollständig mit theoretischer Stromausbeute zu Hydrazobenzol reduziert.

e) Wirkung der Überspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

Es gibt eine Reihe von Körpern, welche keine ausgesprochenen Oxydationsmittel sind, aber trotzdem mit naszierendem Wasserstoff reagieren und auch elektrolytisch reduzierbar sind. Diese verlangen hierzu aber ein Kathodenpotential, welches nur sehr wenig unter oder gar über dem zur Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten erforderlichen Mindestpotential liegt. Solche schwer reduzierbaren Körper sind z. B. Ketone, Oxime oder hydrierbare Stoffe, wie etwa das Pyridin.

Die Bedingung, welche zu erfüllen ist, um diese Körper mit einigermaßen befriedigender Stromausbeute bzw. überhaupt erst elektrolytisch zu reduzieren, besteht, wie man sieht, darin, daß man das zur Wasserstoffentwicklung mit bebestimmter Stromdichte erforderliche Potential so weit steigert, daß es mindestens gleich ist dem zur Reduktion einer größeren Konzentration jener Stoffe mit der gleichen Stromstärke notwendigen Potentiale.

Man könnte ja auch daran denken, etwa durch Steigerung der Stromdichte den vom Kathodenpotential zu erreichenden Höchstwert hinauszuschieben, also nach Fig. 77 die Entfernung von FS und LM zu vergrößern. Allein die hierdurch mögliche Steigerung des für die Reduktion verfügbaren Potentialgebietes kann nur eine geringfügige sein (vgl. oben die Tabelle auf S. 183).

Dagegen ergab sich in Kapitel 10, daß an gewissen Metallen, wie Blei, Zinn, Kadmium, Zink, Quecksilber, schon zum Beginn der Wasserstoffentwicklung eine verhältnismäßig hohe Überspannung erforderlich ist, daß also durch Anwendung derartiger Kathoden die Ordinate FS in Fig. 77 weit nach rechts verschoben ist. An solchen Kathoden ist es also möglich, auch Körper, welche bei kleiner Überspannung nicht oder kaum mehr reduzierbar sind, einer erheblichen elektrolytischen Reduktion zugänglich zu machen. Dieser Zweck wird um so besser erreicht werden, je mehr durch Anwendung gesteigerter Stromdichten der Potentialanstieg noch eine Verstärkung erleidet. Diese Erscheinungen sind namentlich von J. Tafel[2]) systematisch untersucht worden, welcher im Blei, Quecksilber und

[1]) K. Elbs und O. Kopp, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 33, 2209 (1900); 35, 1510 (1902); Zeitschr. phys. Ch. 34, 187 (1900); Zeitschr. Elektroch. 8, 281 u. 604 (1902); J. Tafel und K. Naumann, Zeitschr. phys. Ch. 50, 713; speziellere Arbeiten s. u.

Kadmium die für die Reduktion z. B. von Körpern mit der $-CO-$-Gruppe geeignetsten Elektrodenmaterialien fand und feststellte, daß deren Wirksamkeit auf der Möglichkeit beruht, an ihnen ein besonders hohes Kathodenpotential zu erreichen.

Bei der meist in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Reduktion so schwer zu reduzierender Stoffe entweicht, stets schon am Anfang der Elektrolyse oder sehr bald nach ihrem Beginn, Wassertoff in nachweisbarer und mit Abnahme der Konzentration des reduzierbaren Stoffes zunehmender Menge, also mit einem immer steigenden Anteile der kathodischen Stromdichte, und bestimmt die Lage des Kathodenpotentials. An Metallen, an welchen die Wasserstoffentwicklung nicht zu so hohem Potential führt wie an *Hg*, *Pb* oder *Cd*, also z. B. an *Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Ni*, können solche Reduktionswirkungen nicht erreicht werden, und sie bleiben auch bei Benutzung der erstgenannten Kathodenmaterialien aus, wenn im Elektrolyten geringe Mengen der letzteren Metalle vorhanden sind und nach ihrer kathodischen Abscheidung das zur Wasserstoffentwicklung vorhandene Potential herabsetzen.

Hiermit lernen wir also einen zweiten Einfluß des Elektrodenmaterials auf elektrolytische Reduktionen kennen. Dieser kann dahin gekennzeichnet werden, daß Kathoden mit großer Überspannung es überhaupt erst ermöglichen, die für eine schwierige, elektrolytische Reduktion erforderliche Triebkraft zu erreichen. Die früher erörterten Einflüsse des Elektrodenmaterials wirken dagegen dahin, daß sie die einer Reduktion entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Damit soll nicht gesagt werden, daß die Metalle, welche die Wasserstoffentwicklung verzögern, nicht auch nebenher katalytisch die fraglichen Reduktionen beschleunigen können; im Gegenteil, das Vorhandensein solcher Einflüsse ist nachgewiesen; es wird z. B. Coffeïn an Quecksilber anfangs mit größerer Stromausbeute, also schneller, reduziert als an Blei, obgleich die Wasserstoffentwicklung an beiden Metallen bei dem gleichen Potential erfolgt. Dadurch wird aber der hervorgehobene wichtige, schon 1898 von W. Ostwald[1]) klar gekennzeichnete Unterschied in der Wirkungsart der Elektrodenmaterialien nicht verwischt, denn die Hauptwirkung der Kathoden mit großer Überspannung besteht in der auf der Verzögerung der Wasserstoffentwicklung beruhenden Potentialsteigerung.

f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion.

So wertvoll die Möglichkeit der elektrolytischen Reduktion zur Gewinnung gewisser Reduktionsprodukte ist, eine so unerwünschte Rolle spielt sie oft, wenn man durch Elektrolyse auf gewisse anodische Oxydationsprodukte hinarbeitet, und diese an der Kathode vom Strome immer wieder zum Ausgangsmaterial reduziert werden. Der gegebene Weg zur Vermeidung solcher unliebsamen elektrolytischen Reduktionen besteht darin, die anodischen Produkte durch ein Diaphragma von der Kathode fern zu halten.

Umgibt man diese z. B. mit einer porösen Tonzelle, so wird, wenn man in anfangs neutraler Lösung arbeitet, hier eine stark alkalische, im Anodenraum aber eine entsprechend saure Lösung entstehen, oder es wird in anfangs saurer oder alkalischer Lösung eine Änderung des Titers eintreten, was alles oft unerwünscht ist. Man wird diese Störungen offenbar um so geringfügiger machen, je kleiner der vom Diaphragma umschlossene Raum im Verhältnis zum Anodenraum ist.

Ein sehr eng die Kathode umschließendes Diaphragma erhält man durch die Stromwirkung selbst bei der Elektrolyse neutraler Calcium- oder Magnesiumlösungen[2]) dadurch, daß ein Teil der an der Kathode abgeschiedenen schwer

[1]) Zeitschr. Elektroch. 4, 538 (1898). Neuerdings wieder betont von A. Coehn, Zeitschr. Elektroch. 9, 642; s. a. 643—647 (1903) u. von E. Müller und J. Weber, ebenda 9, 963 (1903).

[2]) H. Bischoff und F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898); F. Oettel, ebenda 5, 1 (1898).

löslichen Hydroxyde jener Metalle fest auf der Kathode haften bleibt. Die Gegenwart solcher Salze beeinträchtigt daher stets erheblich die kathodische Reduktion reduzierbarer Stoffe, schließt sie aber nie ganz aus.

Von nahezu idealer Wirksamkeit hat sich aber in dieser Richtung ein von E. MÜLLER[1]) gefundenes, in einem dem Elektrolyten zu erteilenden geringen Zusatz von Alkalichromat bestehendes Mittel zur Vermeidung elektrolytischer Reduktionen erwiesen. Die Art der Wirkung des Chromats zeigt Fig. 78. Die Strom-Potentialkurve I in ihr bezieht sich auf die Elektrolyse einer $^1/_{20}$-n-Jodatlösung ohne Chromat, Kurve II dagegen auf diejenige einer zugleich auch in bezug auf Chromat $^1/_{20}$-normalen Jodatlösung der vorigen Konzentration. Der Chromatzusatz hindert also das Fortschreiten der anfangs eintretenden Reduktion des Jodats, welche einen Fortgang der Kurve nach Ia veranlaßt hätte, vermindert daher, trotz steigender Spannung die Stromstärke, und diese vermag erst wieder anzusteigen, wenn das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential von +0,69 Volt erreicht ist. Vermindert man jetzt stetig das Kathodenpotential, so

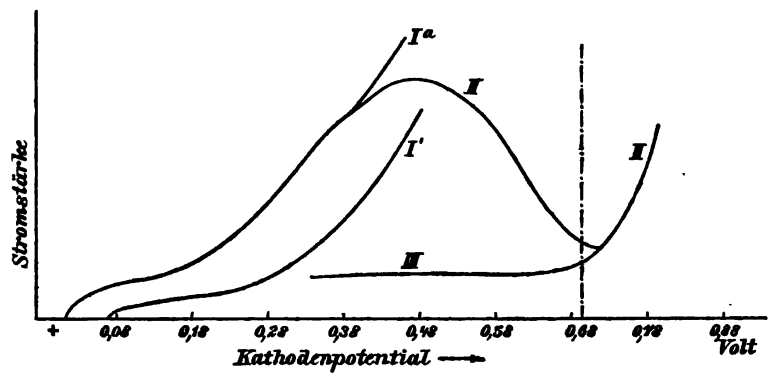


Fig. 78.

erhält man Kurve III, welche zeigt, daß nunmehr der von der Elektrode erlangte Zustand keine Reduktion des Jodats —, oder anderer ähnlicher Depolarisatoren — mehr erlaubt. Man darf sich vorstellen, daß während der Strom nach Kurve II verlief, neben Jodat auch Chromat vom Strome reduziert wurde, und daß das dabei entstehende Chromoxyd ein sehr dünnes Diaphragma auf der Kathode bildet und diese sehr vollkommen vor der Berührung mit den im Elektrolyten vorhandenen depolarisierenden Anionen schützt. Von der außerordentlich raschen und gründlichen Wirksamkeit des Chromats überzeugt man sich, wenn man der Lösung eines Depolarisators wie Kaliumjodat, während sie vom Strome mit 100% Ausbeute reduziert wird, Kaliumchromat zusetzt. Sofort tritt unter Spannungsanstieg lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, dessen Menge fast völlig der Stromstärke entspricht.

Die Wirkung des Chromates tritt nicht ein in stärker saurer Lösung und erscheint geschwächt in stark alkalischer Lösung, also stets dann, wenn Chromoxyd im Elektrolyten löslich ist. Sie ist ferner abhängig vom Elektrodenmaterial und tritt z. B an Zink- und Bleikathoden nur schwach hervor, gar nicht aber am Quecksilber, an welchem, zumal, wenn es bewegt wird, wenn also ein oberflächliches Diaphragma immer wieder zerstört wird, Chromat glatt zu Chromoxyd reduziert wird[2]).

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 5, 469 (1899); 7, 398 (1900); 8, 909 (1902). In D. R. P. 110505 (1898) beschreibt IMHOFF eine Anwendung des Chromatzusatzes, ohne die Art seiner Wirksamkeit klar erkannt zu haben.

[2]) E. A. G. STREET, D. R. P. 109824 (1899); P. STRANEO, Zeitschr. Elektroch. 7, 1021 (1901).

g) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen.

Verläuft eine elektrolytische Reduktion mit endlicher Geschwindigkeit, so können im Elektrolyten sich abspielende, sekundäre chemische Vorgänge mit ihr in Konkurrenz treten, wenn deren Geschwindigkeit von derselben Größenordnung ist. Diese Vorgänge können sich schon auf das zu reduzierende Ausgangsmaterial oder auf Produkte der Reduktion erstrecken.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, welcher namentlich bei organischen Verbindungen hervortritt, da solche z. B. oft schon gegen die im Elektrolyten unvermeidlichen Säuren oder Alkalien empfindlich sind. Die hierdurch am Ausgangsmaterial hervorgerufenen Zersetzungen müssen die Materialausbeute vermindern und die Reinabscheidung der Reduktionsprodukte erschweren. Man wird diese Störungen um so besser vermeiden, je mehr die Geschwindigkeit, mit der man die elektrochemische Reduktion vollzieht, die Geschwindigkeit der Nebenvorgänge übertrifft. Man kann hierzu nun die letztere durch Abkühlung vermindern, vor allem aber ist man bei elektrochemischen Vorgängen in der glücklichen Lage, ihre Geschwindigkeit willkürlich beeinflussen zu können durch Regelung der Stromstärke. Man wird also die elektrolytische Reduktion einer gegebenen Substanzmenge mit möglichst großer Stromstärke zweckmäßig durchführen. Damit aber wird man das gewünschte Ziel, die Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit, nur dann erreichen, wenn bei erhöhter Stromstärke nicht etwa der elektrochemische Nebenvorgang der Wasserstoffentwicklung befördert wird. Diese wird aber, wie wir sahen, am besten beeinträchtigt, wenn man die zu reduzierende Substanz in hoher Konzentration, in kleinem Volumen gelöst, zur Anwendung bringt. Die günstigsten Bedingungen für glatte Durchführung einer elektrolytischen Reduktion zersetzlicher, organischer Körper sind also darin zu erblicken, daß die Funktion $\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$ möglichst hoch ist. J. TAFEL[1]) hat dieser praktisch wichtigen Funktion die Bezeichnung „Stromkonzentration“ gegeben; sie wird ausgedrückt in Ampere auf 1 Liter Kathodenlauge. Ist z. B. die Stromkonzentration 100 Ampere vorgeschrieben, so sind 250 ccm der Lösung des fraglichen Körpers mit 25 Ampere zu reduzieren. Besondere Beachtung verdient diese Größe bei Übertragung im Kleinen gewonnener Versuchsergebnisse ins Große.

Da aber die Stromausbeute auch erheblich von der Stromdichte abhängt, so ist unter den für eine elektrolytische Reduktion günstigsten Bedingungen naturgemäß auch deren Angabe sehr wichtig. Zusammen mit der Stromkonzentration ergibt sie dann die für Reduktion einer gegebenen Substanzmenge erforderliche Kathodengröße. Ist eine mäßige Stromdichte mit hoher Stromkonzentration zu vereinigen, so erreicht man dies, indem man den Kathodenraum schmal macht in der Richtung der Stromlinien; dann kann man mit verhältnismäßig wenig Lösung auch eine größere Kathode bedecken.

Erstrecken sich die sekundären Reaktionen auf Produkte der Elektrolyse, so werden sie störend wirken, wenn sie ein Zwischenprodukt einer beabsichtigten weiteren Reduktion entziehen. Je größer ihre Geschwindigkeit ist gegenüber derjenigen der elektrochemischen Reduktion, um so mehr werden die Störungen durch die sekundären Reaktionen überwiegen. Da nun die Geschwindigkeit der sekundären Vorgänge meistens mit der Konzentration der reagierenden Stoffe wächst, so muß sie bei hoher Stromkonzentration steigen, muß aber auch gefördert werden, wenn eine hohe Stromdichte einen der reagierenden Stoffe an der Kathode in besonders hoher Konzentration liefert. Ist zugleich die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2212 (1900).

hohe Stromdichte der Weiterreduktion dieses zum sekundären Vorgang befähigten Zwischenproduktes nicht günstig, so kann bei hoher Stromdichte der sekundäre Vorgang, bei niederer die Weiterreduktion überwiegen. Als Beispiel hierfür kann das Folgende gelten: Wird Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ in saurer Lösung bei hoher Stromdichte reduziert, so entsteht Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$, bei niederer Stromdichte aber wesentlich Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$ bzw. Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ [1]. Der Grund dafür ist der, daß hier zunächst Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ durch die elektrolytische Reduktion gebildet wird, welches unter dem Einfluß der Säure sich sekundär zum Pinakolin umlagern kann. Entsteht bei hoher Stromdichte das Pinakon in großer Konzentration an der Kathode, so verläuft der sekundäre Vorgang so rasch, daß nur wenig Pinakon für die weitere, elektrolytische Reduktion übrig bleibt. Bei kleiner, der weiteren, elektrolytischen Reduktion günstigerer Stromdichte fällt aber die Hauptmenge des Pinakons dieser anheim, ehe es sich zu einer eine schnelle Umlagerung bewirkenden Konzentration anreichern konnte.

2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Bei der praktischen Durchführung der elektrolytischen Reduktion ist stets in erster Linie darauf Rücksicht zu nehmen, daß die anodische Oxydation die Produkte der kathodischen Reduktion oft, freilich durchaus nicht immer [2], wieder zu zerstören vermag, wenn sie im Elektrolyten gelöst bleiben. Ein Mittel, welches an der Anode in ähnlicher Weise wirkt, wie es das Chromat an der Kathode tut, hat man bisher nicht gefunden; es wäre von großer Bedeutung, wenn dies gelänge. Eine andere Möglichkeit, die anodische Oxydation unter Umständen einzuschränken, bietet sich durch die Tatsache, daß an Anoden aus Eisen oder Nickel etwas schwerer verlaufende elektrolytische Oxydationen, zumal bei hoher anodischer Stromdichte, nur in geringem Umfange eintreten [3] (vgl. Kap. 15, I, c, γ); diese Metalle sind als Anoden freilich nur in alkalischer Lösung brauchbar.

Zur Fernhaltung der kathodischen Produkte von der Anode bedient man sich meist der Tondiaphragmen. Es entscheidet von Fall zu Fall die Zweckmäßigkeit, ob man die Tonzelle zum Kathodenraum macht oder diesen außen um die die Anode enthaltende Tonzelle anordnet. In den Anodenraum bringt man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, eine Säure oder ein Alkali, je nachdem auch die Kathodenlauge sauer oder alkalisch ist. Zwecks guter Berührung der Kathode mit dem Depolarisator wendet man gern Drahtnetze für diese an und benutzt häufig energisch wirkende Rührwerke im Kathodenraum, wenn nicht durch Temperaturunterschiede hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen oder die Wasserstoffentwicklung ausreichende Durchmischung der Lauge bewirken. Die gerade bei theoretischer Stromausbeute des Reduktionsprozesses oft erforderliche gleichzeitige Anordnung von Rührwerken und Diaphragmen bedingt, zumal wenn zugleich Erhitzung oder Kühlung des Elektrolyten erforderlich ist, eine oft sehr verwickelte Apparatur. Darin ist wesentlich die Ursache zu erblicken, daß die elektrolytische Reduktion bisher eine ihren großen Vorzüge entsprechende allgemeinere technische Verwertung noch nicht gefunden hat, so wichtige Dienste sie im Laboratorium der präparativen Chemie zu leisten vermag.

---

[1] K. Elbs und K. Brand, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902).

[2] Vgl. C. Marie und K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

[3] Vgl. Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D. R. P. 127727 (1900) und 141535 (1902).

Die Fälle, in denen man sich mit Erfolg der elektrolytischen Reduktion bedient hat, sind äußerst zahlreich. Im folgenden sollen nur die wichtigsten Typen der gefundenen Nutzanwendungen geschildert werden.

b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen.

Die elektrolytische Reduktion unter Änderung von Ionenladungen findet lediglich Anwendung zur Überführung höherwertiger Kationen in minderwertige, zur Darstellung niederer Verbindungsstufen gewisser Elemente.

Daß solche an der Kathode auftreten und sich leichter hier bilden können als die reinen Metalle, wurde zuerst von R. BUNSEN[1]) bei seinen elektrolytischen Untersuchungen über die Elektrolyse von Chromchloridlösungen beobachtet. Hierbei fand er zum ersten Male den bestimmenden Einfluß der Stromdichte auf den Verlauf elektrolytischer Prozesse. Um zu zeigen, wie klar BUNSEN schon 1854 den Sachverhalt erkannte, seien seine eigenen Worte angeführt: „Den wichtigsten Einfluß auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes, d. h. die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird."

Man ersieht aus diesen Ausführungen, daß bei niederem Kathodenpotential die Reduktion von Chromi- zu Chromoionen stattfindet, während bei höherem Kathodenpotential daneben eine Entladung der letzteren Ionen zu Chrommetall stattfindet. Schließt man durch Benutzung saurer Chromilösungen die letztere aus, so kann man die Elektrolyse zur Gewinnung der sonst schwer zugänglichen Chromosalze benutzen[2]). Reduziert man z. B. eine konzentrierte Lösung von Chromsulfat (500 g Chromsulfat in 500 ccm Wasser und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure) an einer Bleielektrode mit 0,1 bis 0,15 Amp/qcm, so scheidet sich das blaugrüne Chromosulfat ab, und ähnlich kann man Chromchlorür aus wässeriger Lösung bereiten.

Ähnliches wie bei den Chromsalzen tritt ein bei der Reduktion von Ferrisalzlösungen. Entsprechend dem Umstande, daß das Potential einer Lösung

von 0,09 Mol $Fe Cl_3$ und 0,01 Mol $Fe Cl_2$ bei — 0,76 Volt

das „ 0,01 „ $Fe Cl_3$ „ 0,09 „ $Fe Cl_2$ bei — 0,65 „

liegt, wird auch in stark saurer Lösung ein Ferrisalz leicht mit der theoretischen Stromausbeute vollständig zu Ferrosalz reduziert, und es bedarf erst sehr hoher Stromdichte, um an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung herbeizuführen[3]). Die Abscheidung des Eisens aus Ferrosalz ist dagegen schwerer als die Wasserstoffentladung aus saurer Lösung und unterbleibt daher in einer solchen. Die leichte Reduzierbarkeit von Ferrisalzen wie die gleich große Oxydierbarkeit der Ferrosalze sind der Grund für die (oben S. 148) erwähnten Stromverluste, welche beim Laden eines Bleisammlers vorkommen, wenn dessen Säure etwas größere Mengen von Eisen gelöst enthält.

[1]) Poggend. Ann. 91, 619 (1854).
[2]) C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 115464 (1899).
[3]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 91 (1894).

Als präparatives Verfahren hat die elektrolytische Reduktion große Bedeutung bei der Darstellung von auf anderem Wege nur schwer oder gar nicht darstellbaren Salzen der niederen Verbindungsstufen des Vanadiums, Molybdäns und Titans erlangt.

Wird eine saure Lösung des vierwertigen Vanadiums, wie sie durch Behandeln von Vanadinsäure mit starken Säuren mit oder ohne Reduktionsmittel entsteht, an der Kathode reduziert, so wird die anfangs blaue Lösung grün oder (bei Mangel an überschüssiger Säure) olivenbraun und enthält nun Salze des dreiwertigen Vanadiums, welche bei weiter fortgesetzter Reduktion in die lavendelblauen Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums übergehen[1]). In diesen Salzen und ihren Doppelsalzen ist das Vanadium ein volles Analogon von $Cr^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ bzw. von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$.

Die elektrolytische Darstellung dieser Verbindungen ist eine sehr leichte[2]). Werden z. B. 25 g metavanadinsaures Ammonium NH_4VO_3 mit 31,4 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und mit 200 ccm kaltgesättigter, wässeriger Lösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade zum kornblumenblauen Sulfat des vierwertigen Vanadiums gelöst und nach Abdampfen von SO_2 die Lösung auf 100 ccm gebracht, so ist nach Zuführung der nach $V^{\cdots\cdot} + \ominus = V^{\cdots}$ berechneten Strommenge mit einer Stromdichte bis zu 0,05 Amp/qcm in der gut umgerührten Kathodenlauge die Reduktion zu dreiwertigem Vanadium vollendet, und beim Erkalten der von der Stromwärme erhitzten Lösung schießt der Ammoniumvanadiumalaun $(NH_4)V(SO_4)_2\,12\,H_2O$ in violetten oder granatroten Kristallen an. Ähnlich erhält man aus den beim Behandeln von V_2O_5 mit HCl, HBr oder HJ entstehenden Lösungen der Halogenverbindungen VX_4 die zerfließlichen grünen Salze $VCl_3\,6\,H_2O$, $VBr_3\,6\,H_2O$ und $VJ_3\,6\,H_2O$, oder es kristallisieren aus der Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure, in welcher wieder vierwertiges Vanadium vorliegt, nach Zuführung der berechneten Strommenge und auf Zusatz von Alkalioxalaten die tiefgrünen Salze $[V(C_2O_4)_3]K_3\,3\,H_2O$ bzw. $[V(C_2O_4)_3](NH_4)_3\,3\,H_2O$. Auch Doppelfluoride des dreiwertigen Vanadiums sind so zu gewinnen.

Durch vollständige Reduktion der sauren grünen Sulfatlösungen bis zur Wasserstoffentwicklung wird VSO_4 erhalten, welches durch sehr große Oxydierbarkeit an der Luft von den Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums sich unterscheidet, und die Doppelsalze $R_2SO_4VSO_4\,6\,H_2O$ bildet.

In den sauren Lösungen der Molybdänsäure führt die elektrolytische Reduktion, mit der Stromdichte 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, zu den je nach dem Säuregehalt des Elektrolyten roten oder grünen Lösungen des dreiwertigen Molybdäns; eine niedere Verbindungsstufe wird hier elektrolytisch nicht erhalten. Aus der salzsauren Lösung wurden mit Hilfe von Alkalichloriden rote Doppelsalze der Form $R_2MoCl_5H_2O$ bzw. R_3MoCl_6 kristallisiert dargestellt[3]).

Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung der Titansäure, also des vierwertigen Titans, ist elektrolytisch leicht zu einer solchen des in seinen Salzen tief violett gefärbten, dem $Cr^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ und $V^{\cdots}$ völlig analogen, dreiwertigen Titans zu reduzieren[4]). Aus der schwefelsauren Lösung sind Alaune, z. B. $CsTi(SO_4)_2\,12\,H_2O$, kristallisiert zu erhalten. Aus der elektrolytisch reduzierten, etwa 25prozentigen Lösung von $TiCl_4$ in Salzsäure kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum $TiCl_3\,6\,H_2O$. Die Lösung der Salze des dreiwertigen Titans besitzt sehr kräftig reduzierende Eigenschaften[5]), und diese Salze werden deshalb auch zu technischer Verwertung

---

[1]) A. Piccini und G. Giorgis, Gazz. Chim. XXII, 1, 55, Ber. d. d. chem. Ges. 25, Ref. 313 (1892); A. Piccini, Zeitschr. anorg. Ch. 11, 106 (1896); 13, 441 (1897); 19, 204, 394 (1899).

[2]) A. Bültemann, Zeitschr. Elektroch. 10, 141 (1904).

[3]) A. Chilesotti, Atti d. R. Acc. d. Litteri XII, 2, 22 u. 67 (1903),

[4]) A. Piccini, Zeitschr. anorgan. Ch. 17, 355 (1898).

[5]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. 36, (1903) 166; E. Knecht und E. Hibbert ebenda 36, 1549.

elektrolytisch hergestellt[1]). Für manche Zwecke ist die gesonderte Herstellung dieser Salze für ihre reduzierende Tätigkeit gar nicht erforderlich. Es genügt vielmehr der in Lösung oder in Suspension befindlichen, zu reduzierenden Substanz eine kleine Menge eines gelösten Titansalzes hinzuzufügen und nun zu elektrolysieren. Dann wird das Titansalz an der Kathode reduziert, betätigt sich gegenüber der im Elektrolyten vorhandenen reduzierbaren Substanz, geht dabei wieder in eine Verbindung des vierwertigen Titans über, wird aufs neue reduziert usf. Es spielt dann die Titanverbindung die Rolle eines Katalysators und kann z. B. die sonst in saurer Lösung nicht unter allen Umständen leichte Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin glatt durchgeführt werden, und ebenso manche andere Reduktion, wie z. B. diejenige von Oximen[2]).

In allen den hier genannten Fällen ist eine vollständige Reduktion der höheren zur niederen Verbindungsstufe zu erreichen; die Abscheidung des Metalles erfolgt, wenn sie wie für Chrom, Eisen (vielleicht auch Vanadium) bei hinreichend kleiner $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten überhaupt möglich ist, stets erst aus dem niedrigst geladenen Ion. Im Gegensatz hierzu stehen solche Fälle, in denen die freie Energie der niederen Oxydationsstufe bei wenig gesteigerter Konzentration so hoch ist, daß sie von selbst in das Metall und die höhere Oxydationsstufe zerfällt. Alsdann ist die Darstellung der niederen Stufe stets durch Eintreten des Gleichgewichts $p\,M^{n\oplus} \rightleftarrows (p-q)\,M^{(n+q)\oplus} + q\,M$ begrenzt. Hierher gehört die Entstehung von Kuprosalzen an der Kathode, welche durch Eintritt des Gleichgewichts $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ ihr Ende findet und durch die sich anschließende Kupferabscheidung ersetzt wird. Diese Dinge sind einschließlich der durch die Bildung der Kuproionen bedingten elektrolytischen Entstehung von Kupferoxydul schon oben (S. 256 u. ff.) angesichts ihrer großen praktischen Bedeutung eingehend erörtert worden. Dem Kupri-Ion analog muß sich bezüglich der elektrolytischen Reduktion auch das Auri-Ion verhalten, indem es zunächst zu Auroion reduziert wird, jedoch nur so lange bis das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ erreicht ist, worauf Goldabscheidung einsetzen muß.

Der Umstand, daß höherwertige Metallionen bald vollständig, bald nur unvollständig zu niederwertigen reduzierbar sind, bevor die Metallabscheidung beginnt, ist, wie man sieht, das Gegenstück dazu, daß — bei Ausschluß von Komplexbildung — von den Metallen an der Anode die einen nur die Ionen der niedrigsten Stufe, andere aber diese nur in beschränktem Maße, im wesentlichen aber Ionen der höheren Wertigkeitsstufe geben (S. 212 u. ff.). Da ja stets die Umkehrung derjenigen Stromarbeit, welche an der Anode das höchste Anodenpotential beansprucht, an der Kathode das niedrigste Kathodenpotential verlangt, so werden wir, wenn an der Anode der Übergang des Metalls zunächst in die niedrigste Stufe erfolgt, und diese erst bei gesteigertem Anodenpotential in die höhere übergeht, an der Kathode den Übergang der höchsten in die niedere Verbindungsstufe leichter erreichen und weitgehend durchführen können, als den der letzteren in Metall. Geht dagegen an der Anode ein Metall wesentlich in die höhere Verbindungsstufe über, so wird es auch aus dieser an der Kathode unmittelbar gewonnen werden. Die Tatsachen bestätigen diese Überlegungen durchaus.

c) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze.

Viele sauerstoffhaltige Säurensalze werden an der Kathode reduziert. Die Sauerstoffsäuren des Jods und Broms und ihre Salze werden sehr leicht zu Jod- bzw. Bromion reduziert, von den Sauerstoffverbindungen des Chlors sind die unterchlorige Säure und deren Salze leicht, die Chlorsäure und deren Salze

[1]) P. Spence & Sons, D. R. P. 149602 (1902) u. 154542 (1902).
[2]) Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Engl. Pat. 15700 (1903).

dagegen nur an gewissen Metallen (s. o. S. 308), die Überchlorsäure aber gar nicht elektrolytisch reduzierbar. Da die Elektrolyse gerade zur Darstellung aller dieser Sauerstoffverbindungen dient, so ist ihre kathodische Reduzierbarkeit nur störend und muß, z. B. durch Chromatzusatz, vermieden werden.

Die mannigfachen Oxydationsstufen, welche zumal der Schwefel sowie auch seine Verwandten zeigen, könnten als ein geeignetes Feld zur Betätigung der elektrolytischen Reduktion erscheinen. Diese hat jedoch hier noch keine erhebliche Bedeutung erlangt.

Während überschwefelsaure Salze leicht zu Bisulfaten reduziert werden, widerstehen sowohl Sulfate wie neutrale Sulfite und Dithionate[1]) durchaus der elektrolytischen Reduktion.

Bisulfite dagegen werden sehr leicht zu Hydrosulfiten reduziert:

$$2\,NaHSO_3 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O \quad .$$

Allein bald gesellt sich hierbei dem Hydrosulfit, infolge weiterer Reduktion:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Thiosulfat zu, wodurch die Ausbeute an Hydrosulfit vermindert und seine Reindarstellung erschwert wird[2]). Nach A. Frank soll es jedoch gelingen, durch Elektrolyse von Calciumbisulfitlösungen, wie sie zur Sulfitzellulosefabrikation dienen, mit 40 bis 60 g SO_2 pro Liter in Gestalt von $Ca(HSO_3)_2$ zu befriedigenden Ausbeuten an Hydrosulfit zu gelangen, weil das schwerlösliche Calciumhydrosulfit CaS_2O_4 sehr bald auskristallisiert und dadurch sich weiterer Reduktion entzieht[3]). Immerhin scheint es, daß vorläufig die Elektrolyse dem bestehenden einfachen und ergiebigen rein chemischen Darstellungsverfahren des Hydrosulfits[4]) nicht gewachsen ist. Nutzbar machen kann man aber die leichte Reduzierbarkeit der Bisulfite zu Hydrosulfiten, wenn man die schwach sauer gehaltene Lösung der ersteren bei 70 bis 80° bei Gegenwart von Indigo elektrolytisch mit 0,003 bis 0,004 Amp/qcm an Bleikathoden reduziert. Dann wirkt das dabei entstehende Hydrosulfit alsbald auf den Indigo ein und verwandelt ihn in Indigoweiß, welches auf diesem sehr einfachen Wege in sehr reiner und gut haltbarer Gestalt gewonnen wird. Da das Hydrosulfit vom Indigo nicht zu Sulfit zurückoxydiert wird, spielt dieses hier nicht eigentlich die Rolle eines Katalysators sondern verschwindet während des Prozesses und muß in einer der Indigomenge entsprechenden Menge angewandt werden[5]).

Die schweflige Säure wird an der Kathode zu Schwefel reduziert, welcher wohl der Wechselwirkung des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoffs

$$HSO_3' + 6\,H^{\cdot} + 6\ominus \rightarrow SH' + 3\,H_2O$$

mit überschüssiger schwefliger Säure seine Entstehung verdankt. Auch hochkonzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure bzw. bis zu Schwefel an der Kathode reduziert, doch fehlen bisher genauere Untersuchungen hierüber.

Recht beständig sind gegen die elektrolytische Reduktion auch selenigsaure Alkalisalze; sie ergeben bei der Elektrolyse zwar anfangs an der Kathode freies Selen, doch bildet dieses hier alsbald ein die weitere Reduktion verhinderndes Diaphragma. Selensaure Salze werden nicht elektrolytisch reduziert, wohingegen tellurig- und tellursaure Salze, deren Anionen schon weniger komplex als die der analogen Schwefel- und Selenverbindungen sind, an der Kathode reichlich elementares Tellur entstehen lassen[6]).

---

[1]) A. Friessner, Zeitschr. Elektroch. 10, 266 und 283 (1903).
[2]) K. Elbs und K. Becker, Zeitschr. Elektroch. 10, 361 (1903).
[3]) A. Frank, Zeitschr. Elektroch. 10, 450 (1903); D. R. P. 125207 (1899).
[4]) A. Bernthsen und M. Bazlen, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 126 (1900).
[5]) Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D. R. P. 139567 (1902).
[6]) E. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).

Von besonderem Interesse sind für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion die Salpetersäure und ihre Salze. Hier spielt die Wahl des Elektrodenmaterials für die zu erhaltenden Reduktionsprodukte eine besonders wichtige Rolle. Auch die Vorgeschichte von Platinkathoden beeinflußt, wie schon SCHÖNBEIN[1]) fand, in sehr erheblichem Maße ihr Verhalten gegen Salpetersäure, so daß zur sicheren Festlegung der Versuchsbedingungen die Messung des Kathodenpotentials nicht unterbleiben sollte. Eine systematische Untersuchung des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Salpetersäure und ihrer Salze ist noch nicht durchgeführt, nur einzelne Fragen auf diesem Gebiete sind bisher eingehend bearbeitet; die Theorie derselben aber läßt sich zurzeit aus Mangel am nötigen Beobachtungsmaterial nicht immer geben.

Als Produkte der elektrolytischen Reduktion der freien Salpetersäure kommen in Betracht die Gase NO_2, NO, N_2O und N_2 und die Basen NH_2OH, NH_3 in Gestalt ihrer Salze; das neben diesen noch denkbare Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ ist bisher hierbei noch nicht aufgefunden worden. Die salpetrige Säure bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure allem Anschein nach stets, wird aber wohl sehr schnell weiter reduziert, da nur kleine Mengen von ihr im Elektrolyten auftreten. Über Art und Menge anderer etwa an der Kathode auftretender Gase ist nichts Genaueres ermittelt. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die Entstehung von Ammoniak und Hydroxylamin. Ersteres entsteht an einer glatten Platinkathode für eine gegebene Konzentration der Salpetersäure nur so lange, als die Stromdichte über einem bestimmten Werte liegt; mit steigender Konzentration der Salpetersäure liegen diese Grenzwerte immer höher[2]). Z. B. entsteht bei 0,0016 Amp/qcm in 12,67% HNO_3 haltender Säure noch viel NH_3, in 17,85% HNO_3 haltender Säure aber keines mehr, tritt aber bei der Stromdichte 0,010 Amp/qcm reichlich wieder auf, um bei dieser in 30,48prozentiger Säure wieder zu verschwinden. Um in 85prozentiger Salpetersäure noch Ammoniak an einer Platinkathode zu erhalten, muß man eine Stromdichte von 8,6 Amp/qcm anwenden. Was an Platinkathoden außer oder an Stelle von Ammoniak entsteht, ist noch nicht untersucht. Ersetzt man aber die Platinkathode durch eine solche aus Kupfer von rauher Oberfläche, z. B. durch eine vorher durch Glühen oberflächlich oxydierte und abgeschreckte Drahtspirale, so kann man verdünnte Salpetersäure sehr leicht und schnell quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Hierauf kann man ein (freilich nur in Abwesenheit von Chloriden praktisch anwendbares) recht genaues und schnelles Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure gründen. Versetzt man eine Nitratlösung mit einem gemessenen Überschuß an titrierter Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Kupferkathode der oben beschriebenen Art, so neutralisiert nach

$$KNO_3 + 8\,H + H_2SO_4 = KNH_4SO_4 + 3\,H_2O$$

das entstehende Ammoniak einen Teil der zugefügten Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren des Restes der Säure findet man das entstandene Ammoniak[3]).

Das Hydroxylamin erscheint als Reduktionsprodukt besonders reichlich, wie J. TAFEL[4]) gefunden hat, wenn man für die Elektrolyse die Salpetersäure in 50prozentiger Schwefelsäure löst. Bei der von TAFEL stets benutzten beträchtlichen Stromdichte von 0,24 Amp/qcm ist die Ausbeute an Hydroxylaminsalz freilich je nach dem benutzten Kathodenmaterial sehr verschieden.

---

[1]) Poggend. Ann. 47, 563 (1839).
[2]) R. IHLE, Zeitschr. phys. Ch. 19, 572 (1895).
[3]) C. LUCKOW, Zeitschr. analyt. Ch. 19, 11 (1880); G. VORTMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2798 (1890); K. ULSCH, Zeitschr. Elektroch. 3, 546 (1897).
[4]) Zeitschr. anorgan. Chem. 31, 289 (1902).

Es wurde gefunden:

An einer Kathode aus	Stromausbeute an Hydroxylamin	an Ammoniak
Blei, rauh	26,8%	57,6%
„ amalgamiert	69,7 „	19,9 „
Kupfer, blank	11,5 „	76,8 „
„ schwammig	1,5 „	93,8 „
Zinn, blank	45,8 „	38,3 „

Der Grund der geringen Hydroxylaminbildung am Kupfer liegt nun hier nicht darin, daß unter solchen Bedingungen das Hydroxylaminsalz besonders leicht zu Ammoniak weiter reduziert wird; denn tatsächlich wird in 50prozentiger Schwefelsäure Hydroxylamin vom Strome an Kupfer überhaupt nicht, an anderen Metallen nur schwach reduziert. Es kann also das Ammoniak nicht aus Hydroxylamin entstanden sein, sondern es muß hier das Kupfer die Bildung einer noch nicht genau erkannten vorangehenden Reduktionsstufe besonders begünstigen, welche unmittelbar zu Ammoniak reduziert wird. Diese entsteht wohl auch an anderen Kathodenmaterialien und zwar um so reichlicher, je konzentrierter die Salpetersäure angewandt wird, da alsdann die Ausbeute an Hydroxylamin sinkt, die an Ammoniak steigt. Je verdünntere Schwefelsäure man als Lösungsmittel anwendet, um so leichter elektrolytisch reduziert wird andererseits Hydroxylaminsulfat und zwar zu Ammoniak, und darin dürfte wesentlich der Grund liegen, daß dann dieses immer stärker unter den Reduktionsproukten der Salpetersäure überwiegt.

An amalgamierten Bleikathoden kann dagegen bei Benutzung von 50prozentiger Schwefel- oder 25prozentiger Salzsäure als Lösungsmittel die Hydroxylaminbildung eine so reichliche sein, daß darauf ein wertvolles Verfahren zur technischen Gewinnung dieser sonst weniger einfach zugänglichen, wichtigen Verbindung begründet werden konnte[1]). Man arbeitet in einem innen amalgamierten Bleitopf und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen der Salpetersäure dafür, daß ihre Konzentration stets nur eine geringe in der Lösung ist, einerseits, um die erwähnte zu reichliche Ammoniakbildung zu hindern, andererseits weil ein Überschuß an Salpetersäure durch das Hydroxylamin selbst reduziert wird. Da diese Nebenreaktion mit steigender Temperatur sehr beschleunigt wird, andererseits die erforderliche Stromdichte 0,24 Amp/qcm leicht eine Erwärmung des Elektrolyten hervorruft, so muß durch sorgfältige Kühlung mittels einer Kältemischung eine Erwärmung des gut zu bewegenden Elektrolyt über 15° hinaus vermieden werden.

Die elektrolytische Reduktion der salpetersauren Salze der Alkalien verläuft an platiniertem Platin mit nur geringer, am glatten Platin, zumal aber an unedlen Metallen mit sehr guter Stromausbeute. Als Produkte der Reduktion entstehen stets zunächst salpetrigsaure Salze, welchen gewöhnlich höchstens Spuren von untersalpetrigsauren Salzen sich zugesellen[2]). Deren Menge wird nur an Quecksilberkathoden eine etwas beträchtlichere[3]). Die Nitrite werden weiter zu Ammoniak und Hydroxylamin reduziert. Da die salpetrigsauren Salze technisch sehr wertvolle Stoffe sind, ist die Frage, wie man die Reduktion der Nitrate bei den Nitriten aufhalten kann, von sehr großer Bedeutung. An den meisten Kathodenmaterialien wie *Fe*, *Zn*, *Pb* ist nun, wie E. MÜLLER[4]) ermittelte, bei

[1]) D. R. P. 133457 (1901) und 137697 (1902).
[2]) S. TANATAR, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1039 (1896).
[3]) ZORN, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1509 (1879).
[4]) E. MÜLLER, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900); s. a. Zeitschr. Elektroch. 9, 958. (1903).

gleicher Molekularkonzentration das Nitrit ein besserer Depolarisator als das Nitrat. Es muß daher an solchen Metallen das Nitrit schon in einer verhältnismäßig kleinen Konzentration neben dem Nitrat der weiteren Reduktion unterliegen (vgl. oben S. 312). Eine einzige Ausnahme bildet, wie E. MÜLLER und J. WEBER[1]) fanden, das Kupfer. An ihm ist, wenn seine Oberfläche schwammig ist, das Nitrat ein besonders starker Depolarisator, während das Nitrit hier etwas weniger stark depolarisiert als z. B. am Platin. Immerhin entspricht für gleiche Bedingungen hinsichtlich der Stromstärke und der Konzentration des Depolarisators die Entfernung der beiden Strompotentialkurven nur etwa 0,15 Volt; deshalb gelingt auch am Kupfer eine annähernd vollständige Umwandlung des Nitrats in Nitrit nicht ohne weiteres. Doch ist es möglich, während am Platin stets schon nach kurzer Elektrolyse das Ammoniak als Hauptprodukt erscheint, in einer 2,27 Mol $NaNO_3$ im Liter enthaltenden Lösung mit der Stromdichte von 0,0025 Amp/qcm 66,3% des Nitrats mit 90,8% Stromausbeute, und in einer 6,8 Mol $NaNO_3$ im Liter enthaltenden Lösung mit 0,0043 Amp/qcm 54,4% des Nitrats mit 81,3% Stromausbeute in Nitrit zu verwandeln, während nur 2 bis 3% des Stromes Ammoniak bildeten. Dabei muß von Zeit zu Zeit zur Aufrechterhaltung der für die Depolarisation des Nitrats wichtigen schwammigen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche die Kathode eine kurze anodische Polarisierung erfahren, oder, noch zweckmäßiger, der Elektrolyt einen kleinen Zusatz von Kupfersalz erhalten und zugleich, damit das Alkali an der Kathode das Kupfer nicht ausfällt, ammoniakalisch gemacht werden[2]). Wenn man starke Nitritlösungen unter Anwendung eines die Anode umschließenden Diaphragmas herstellt, wandern stets erhebliche Mengen von NO_2' in den Anodenraum und gehen hier beim Sauerwerden der Lösung durch die Oxydation oder durch Entweichen von salpetriger Säure verloren. Die Ergebnisse würden daher viel günstiger sich gestalten und vielleicht eine technische Nitritherstellung durch Elektrolyse ermöglichen, wenn man ohne Diaphragma und ohne erhebliche anodische Oxydation arbeiten könnte. Man hat dies durch Anwendung von löslichen Anoden, und zwar solcher aus Kupfer, zu erreichen gesucht[3]). Viel besser bedient man sich einer Eisenanode, an welcher auch eine starke Nitritlösung bei Gegenwart von Alkali fast gar nicht oxydiert wird. Durch Anwendung einer zylindrischen Kathode aus Kupferdrahtnetz, einer axial angeordneten Eisenanode und einer mit etwas ammoniakalischer Kupferlösung und mit Natronlauge versetzten Nitratlösung als Elektrolyt gelingt in der Tat die elektrolytische Darstellung konzentrierter Nitritlösungen mit sehr guter Stromausbeute und ohne Anwendung eines Diaphragmas[2]). Ob diese Arbeitsweise mit den in der Technik üblichen rein chemischen Reduktionsverfahren geschmolzenen Nitrates erfolgreich in Wettbewerb treten kann, ist noch die Frage.

Bei der weiteren Reduktion des Nitrits entsteht, wie erwähnt, nur an Quecksilberkathoden eine reichlichere Menge von Hyponitrit, sonst nur Hydroxylamin und Ammoniak. Deren relative Menge ist wieder vom Kathodenmaterial abhängig; an Zinkkathoden entsteht das meiste Hydroxylamin[4]), doch nimmt seine Menge sehr erheblich ab, wenn die Nitritkonzentration oder die Temperatur zunimmt. Nur in etwa 5prozentiger kalter Natriumnitritlösung dient an einer Zinkkathode etwa die Hälfte des Stromes zur Erzeugung von Hydroxylamin[5]), meist überwiegt die Ammoniakbildung ganz erheblich, entsprechend dem Umstande, daß auch Hydroxylamin an den meisten Metallen erheblich stärker depolarisiert als Kaliumnitrit[6]).

---

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 955 (1903).
[2]) E. MÜLLER und F. SPITZER, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1190 (1905).
[3]) Französ. Pat. 264711 (1902).
[4]) ZECHLIN, Dissertation, Gießen, 1899.
[5]) BER SULER, Zeitschr. Elektroch. 7, 831 und 847 (1901).
[6]) E. MÜLLER, Zeitschr. anorgan. Chem. 26, 1 (1900).

d) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen.[1])

Ein sehr weites und wichtiges Anwendungsgebiet hat die elektrolytische Reduktion bei aromatischen Nitroverbindungen gefunden. Was Mannigfaltigkeit der Art der Reduktionsprodukte anlangt, schließen sich diese Stoffe ihrer Muttersubstanz, der Salpetersäure an; als Reduktionsprodukte der Nitrokörper RNO_2 sind bekannt und entstehen auch bei der Elektrolyse:

Nitrosokörper RNO

Aryl-β-hydroxylamin $RNHOH$ bzw. Aminophenole $R'\begin{cases} OH & (1 \\ NH_2 & (4 \end{cases}$

Azoxykörper $\begin{array}{c} RN-NR \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$

Azokörper $RN = NR$

Hydrazokörper $RNH - NHR$ bzw. Benzidine $H_2NR - RNH_2$

Aminokörper RNH_2.

Dank einem mit großer Sorgfalt systematisch gesammelten, umfassenden Beobachtungsmaterial, um dessen Beibringung insbesondere K. Elbs, ferner M. Buchner, F. Haber, C. Häussermann, L. Gattermann, W. Löb und viele andere, sich verdient gemacht haben, sind wir somit in der Lage, die zu Beginn dieser Forschungen fast unentwirrbar erscheinenden Tatsachen an der Hand einer von F. Haber[2]) entwickelten Theorie ihrem Zusammenhange nach klar zu überblicken. Diese Theorie zeigt die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Reduktionsprodukte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper als vollständig parallel den bei der rein chemischen Reduktion dieser Verbindungen namentlich von E. Bamberger[3]) und H. Goldschmidt[4]) erkannten Zusammenhängen.

Der Kernpunkt der Gesetzmäßigkeiten der die elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper beherrschenden Theorie liegt nun darin, daß die elektrolytische wie die rein chemische Reduktion unmittelbar nur der Reihe nach die Reduktionsstufen

$$RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

aus RNO_2 erzeugt und alle anderen bei diesen Reduktionen entstehenden Körper sekundäre Umwandlungsprodukte sind.

Wir wollen als Typus der aromatischen Nitrokörper das zumeist untersuchte Nitrobenzol nehmen. Dasselbe ist sowohl in Lösung wie in wässeriger Suspension — natürlich in Gegenwart eines Elektrolyten — ein starker kathodischer Depolarisator und wird selbst bei hoher Stromdichte fast vollständig reduziert, ohne daß Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei entsteht der Theorie nach zunächst Nitrosobenzol C_6H_5NO. Diesen Körper lernten wir schon oben (S. 312) als einen solchen kennen, welcher seinem Eigenpotential nach ein sehr viel stärkeres Oxydationsmittel als in äquivalenter Menge seine Muttersubstanz, das Nitrobenzol, ist. Das Nitrosobenzol muß daher, sowie seine Konzentration einen gewissen wenn auch kleinen Betrag erreicht hat, bei dem durch die Reduktion des Nitrobenzols bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden und tritt daher bei der Reduktion des Nitrobenzols nur in ganz kleinen Mengen im Elektro-

---

[1]) Zusammenfassungen: K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 und 141 (1900): ferner 9, 728 (1903). K. Elbs und M. Buchner, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 594 bis 610 u. 615. S. a. K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 1902, Halle, bei W. Knapp, S. 59—89.

[2]) Zeitschr. Elektroch. 4, 506, 577 (1898). Zeitschr. physik. Chem. 32, 271 (1900); Zeitschr. angew. Chem. 1900, 433; vgl. auch K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 133 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500 (1898); 33, 271 (1900).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 9, 725 (1903).

lyten auf, welche durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin und geeigneten Basen (z. B. β-Naphthylamin) gut charakterisierte Azofarbstoffe zu geben, nachgewiesen werden können.

Das Produkt der Reduktion des Nitrosobenzols ist das Phenyl-β-hydroxylamin C_6H_5NHOH. Dieser Körper besitzt im allgemeinen, zumal am Platin, ein nur geringes Depolarisationsvermögen und würde daher praktisch stets als das erste Produkt der Nitrobenzolreduktion auftreten, wenn er nicht durch seine außerordentlich große und mannigfache Reaktionsfähigkeit in hohem Grade veränderlich wäre. Hierin liegt der Grund der vielen sekundären Reaktionen, welche bei der Reduktion der Nitrokörper auftreten. Da die Verwandelbarkeit des Phenylhydroxylamins ganz besonders stark durch hohe H' oder OH'-Konzentration des Elektrolyten bedingt ist, so muß man, um es in erheblicherer Menge in Substanz zu fassen, das Nitrobenzol in schwach saurem oder schwach alkalischem Elektrolyten reduzieren. F. HABER konnte in der Tat durch elektrolytische Reduktion aus Nitrobenzol sowohl in essigsaurer wie in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, deren OH'-Konzentration durch Chlorammonium abgeschwächt war, Phenylhydroxylamin in Substanz darstellen, im letzteren Falle mit einer Stromausbeute von 38%. Auch in konzentrierter Schwefelsäure gelang es L. GATTERMANN[1]) Phenylhydroxylamin als primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols dadurch nachzuweisen, daß er der Lösung Benzaldehyd zusetzte, mit welchem das Phenylhydroxylamin nach: $C_6H_5CHO + HOHNC_6H_5 = C_6H_5CH - NC_6H_5 + H_2O$ sich

zu einem in Schwefelsäure unlöslichen Körper kondensiert, so daß es eine zu hinreichend schneller Umlagerung erforderliche Konzentration nicht erreichen kann. Es kann also kein Zweifel sein, daß, wie es auch für die rein chemische[2]) Reduktion des Nitrobenzols feststeht, seine elektrolytische Reduktion unter allen Umständen zunächst zum Phenylhydroxylamin führt.

Die weitere Reduktion dieses Körpers zum Anilin geschieht, wie gesagt, an Platinkathoden nur schwierig, so daß leicht eine Konzentration des Phenylhydroxylamins entsteht, bei welcher sekundäre Veränderungen desselben mit größerer Geschwindigkeit vor sich gehen und zu Nebenprodukten führen. Nachdem nun K. ELBS[3]) gezeigt hatte, daß in wässerig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Zinkkathode oder in Eisessiglösung an einer Bleikathode die Mengen der Nebenprodukte zugunsten einer gesteigerten Ausbeute an Anilin vermindert werden können, stellte sich ganz allgemein heraus, daß man durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials die wichtige Aufgabe lösen kann, die Darstellung der Aminoverbindungen glatt und fast ohne Nebenreaktionen elektrolytisch durchzuführen.

Ist der Elektrolyt eine verdünnte Säure, so werden die Nitrokörper, sei es, daß sie in Alkohol gelöst oder einfach in der wässerigen Flüssigkeit fein emulgiert gehalten werden, an Kathoden aus Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Quecksilber leicht und vollständig mit fast der theoretischen Stromausbeute auch bei Stromdichten bis zu 0,18 Amp/qcm zu den Aminoverbindungen reduziert, deren Salze man durch Eindampfen der Kathodenlauge sofort in reinen Kristallen erhält[4]). Von jenen Metallen sind Zinn und Kupfer besonders wirksam, wenn sie sich in Schwammform auf der Kathode befinden. Deshalb genügt auch oft die Anwendung solcher Kathoden, z. B. Platin oder Nickel, an welchen sonst kaum Amin entsteht, wenn man kleine Mengen der Salze dieser Metalle, z. B. Zinn-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3040; vgl. auch ebenda 3037 (1896).

[2]) Vgl. E. BAMBERGER und J. LAGUTT, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1500; E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER, ebenda 1523 (1898).

[3]) Chem. Ztg. 17, 209 (1893); Zeitschr. Elektroch. 2, 471 (1896).

[4]) C. F. BOEHRINGER und SÖHNE D. R. P. 116942 (1900); K. ELBS und F. SILBERMANN, Zeitschr. Elektroch. 7, 589 (1901). Vgl. auch W. LOEB, Zeitschr. Elektroch. 4, 436 (1898).

chlorür, Kupferchlorür oder -sulfat, dem Elektrolyten hinzufügt, aus welchem der Strom dann die Metalle schwammförmig auf der Elektrode niederschlägt, oder wenn man die Metalle als feine Pulver in die Lösung einträgt.

Die Wirkung dieser Metalle beruht, wie man wohl auch ohne daß durch Feststellung der betreffenden Strompotentialkurven der strenge Beweis bisher erbracht wäre, kaum zweifeln darf, darauf, daß sie den am Platin langsamen Vorgang der elektrolytischen Reduktion des Phenylhydroxylamins so beschleunigen, daß zu Nebenreaktionen in irgend erheblicherem Umfange ausreichende Konzentrationen dieses Körpers an der Elektrode oder im Elektrolyten nicht verharren können. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß das feinverteilte Kupfer, welches, wenigstens bei Temperaturen bis zu 50°, unter den oben genannten Metallen nicht auch schon Nitrobenzol stark reduziert, Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan in Anilin überführt[1]). Den starken katalytischen Einfluß der genannten Metalle auf die Anilinbildung könnte man dann so deuten, daß sie sehr schnell mit dem vom Strome erzeugten Phenylhydroxylamin in Wechselwirkung treten, es zu Anilin reduzieren und dabei wieder Ionen bilden, aus denen sie vom Strom in Schwammform immer wieder abgeschieden werden.

Auch in alkalischer Lösung ist die Darstellung des Anilins aus emulgiertem Nitrobenzol mit guter Strom- und Materialausbeute möglich, jedoch nur bei hoher Temperatur, 80 bis 100°, und an einer Kupferkathode[2]). Die Art von deren Wirksamkeit ist hier noch nicht geklärt, doch scheint es, als ob auch hier das Kupfer für die depolarisierende Wirkung des Phenylhydroxylamins, also für seinen Übergang in Anilin besonders günstig wäre[3]). Da man bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung im Kathodenraum Alkali erhält, und dessen Darstellung bei Benutzung von Diaphragmen, wie weiter unten (Kap. 14, B, 3, c) zu zeigen ist, technisch bei etwa 90° betrieben wird, so kann man die zur Alkaligewinnung durchgeführte Alkalichloridelektrolyse mit dem genannten Verfahren der Anilindarstellung vereinigen, zumal die Abscheidung des erhaltenen Anilins von der kathodischen Alkalilauge auf mechanischem Wege in denkbar einfachster Form geschehen kann[4]). Dieses Verfahren wird zurzeit in großem technischem Maßstabe in Betrieb gesetzt, nachdem die in der Apparatur liegenden Schwierigkeiten beseitigt sind; Einzelheiten der benutzten Apparate sind aber nicht bekannt.

Arbeitet man nun mit einer Elektrode, z. B. aus Platin oder Nickel, an welcher das Phenylhydroxylamin nicht sofort weiter zum Amin reduziert wird, so bleibt ersterem Zeit, sich durch sekundäre chemische Vorgänge zu verändern. Dadurch verschwindet es und entzieht dem Strome das Material, welches er zur Darstellung von Anilin nötig hätte.

Von den Nebenreaktionen kommt in erster Linie die Wechselwirkung in Betracht, welche zwischen Nitrosobenzol, welches ja an der Kathode dauernd nachgeliefert wird, und dem aus ihm entstandenen Phenylhydroxylamin sich vollzieht; es bildet sich dabei glatt Azoxybenzol

$$(1) \qquad C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-}NC_6H_5 + H_2O \quad .$$

Dieser Vorgang ist in alkalischer Lösung ein fast momentaner, in saurer Lösung verläuft er jedoch mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit. Dadurch tritt ein erheblicher Unterschied im Verlaufe der Nitrobenzolreduktion in alkalischen oder sauren Elektrolyten hervor.

---

[1]) A. Chilesotti, Zeitschr. Elektroch. 7, 768 (1901).

[2]) C. F. Boehringer und Söhne, D. R. P. 130742 (1901).

[3]) Vgl. die Versuche von W. Loeb und R. W. Moore, Zeitschr. physik. Chem. 47, 418 (1904).

[4]) M. Buchner, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. 4, 623 (1903).

Betrachten wir nun zunächst den Verlauf in alkalischer Lösung.

Durch das auch bei anfangs neutralem Elektrolyten an der Kathode entstehende Alkali wird, wenn nicht die oben erwähnten ganz besonderen Maßnahmen zur Erhaltung des Phenylhydroxylamins oder zu seiner Umwandlung in Anilin getroffen werden, das Phenylhydroxylamin zur Bildung von Azoxyverbindungen verbraucht, und damit die Reduktion von ihrem geraden Wege, der zum Anilin führen würde, auf einen Nebenweg abgedrängt.

Hierzu kommt, daß in alkalischer Lösung noch folgende weitere rein chemische Umwandlungen des Phenylhydroxylamins möglich sind:

Bei Luftabschluß vollzieht sich in wässeriger Natronlauge langsam, bei zunehmendem OH'-Gehalt der Lösung mit wachsender Geschwindigkeit, der Vorgang [1])

$$(2) \qquad 3\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N\underset{\diagdown\diagup\atop O}{-}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O \;,$$

während durch alkoholisches Kali Azobenzol entsteht [2]):

$$(3) \qquad 2\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N = NC_6H_5 + 2\,H_2O \;.$$

In wäßrig alkoholischer Lösung sind beide Vorgänge möglich, aber (2) mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als (3), und dieser wieder verläuft sehr viel langsamer als Vorgang (1) [2]), so daß an Platin- oder Nickelkathoden in alkalischer Lösung bei der Reduktion des Nitrobenzols zunächst wesentlich Azoxybenzol neben kleinen Mengen Azobenzol und Spuren von Anilin entsteht.

Das Azoxybenzol unterliegt nun seinerseits auch der elektrolytischen Reduktion, ist aber, wenigstens an Platin oder Nickel [3]), ein schwächerer Depolarisator als Nitrobenzol. Es kann daher die elektrolytische Reduktion des letzteren auf der Azoxystufe festgehalten werden, wenn man entweder das Kathodenpotential auf einem konstanten und so niedrigen Werte hält, daß dabei eine nennenswerte Weiterreduktion des Azoxybenzols noch nicht eintreten kann, oder indem man die Konzentration der Azoxyverbindung so niedrig hält, daß sie auch neben einer kleinen Nitrobenzolkonzentration noch nicht an der kathodischen Reduktion teilnimmt. Der erstere, von F. Haber den theoretischen Erwägungen zuliebe eingeschlagene Weg ist für präparative Zwecke nicht gangbar, da er, ähnlich wie eine Metalltrennung mit konstanter Spannung, infolge der Begrenzung des Kathodenpotentials eine, mit Abnahme der Nitrobenzolkonzentration (nach Formel 11, S. 306) sich dauernd vermindernde Stromstärke erfordert. Der zweite Weg dagegen ist für präparative Zwecke unter geeigneten Umständen leicht zu beschreiten: Hält man z. B. Nitrobenzol in wässeriger Natronlauge durch ein kräftiges Rührwerk suspendiert, so löst es sich schnell und reichlich genug im Wasser, daß man es an einem Nickeldrahtnetzzylinder mit erheblicher Stromdichte fast völlig ohne Wasserstoffentwicklung reduzieren kann [4]). Es geht hierbei, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, fast ausschließlich in Azoxybenzol über, welches, bei Temperaturen unter 90°, in wässeriger Natronlauge so wenig löslich ist, daß es unter solchen Umständen kein nennenswertes Depolarisationsvermögen mehr besitzt.

In alkoholisch-alkalischer Lösung können auch solche Azoxykörper, welche in Alkohol schwer löslich sind, wie z. B. Azoxyanisol, als einzige Produkte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper erhalten werden, während umgekehrt eine annähernd gleiche Löslichkeit von Nitro- und Azoxykörper eine mit guter Ausbeute erfolgende Darstellung der letzteren ausschließt.

---

[1]) E. Bamberger und F. Brady, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 271 (1903).

[2]) F. Haber, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 435.

[3]) Ob auch an anderen Elektroden, ist vorläufig unbekannt.

[4]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 5, 335 (1898). Vgl. auch D. R. P. 127727 (1900) und 141535 (1902).

Wird also Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert, so bleibt Azoxybenzol um so weniger bestehen, je höhere Stromdichte man anwendet, und je länger man die Reduktion fortsetzt.

Die Alkalität erteilt man in diesen Fällen der Lösung, indem man ihr Natriumacetat zusetzt[1]). Dasselbe ist in mäßig verdünntem, etwa 70prozentigem Alkohol, wie er zum Auflösen reichlicherer Mengen der meisten Nitrokörper ausreicht, erheblich löslich. Das bei der Elektrolyse dieses Salzes an der Kathode auftretende Alkali genügt, um die Bildung der Azoxyverbindung nach Vorgang (1) sofort eintreten zu lassen, andererseits bleibt so die gesamte im Elektrolyten auftretende Menge an freiem Alkali möglichst klein, was zur Vermeidung von Nebenvorgängen, Kondensationen, Verharzungen usf., wie sie zuviel freies Alkali leicht bewirkt, sowie für die Schonung der Diaphragmen wichtig ist.

Das Azoxybenzol geht bei der Reduktion ausschließlich in Hydrazobenzol über.

$$(4)\qquad C_6H_5\underset{\diagdown\diagup \atop O}{N-N}C_6H_5 + 4H \rightarrow C_6H_5NH-NHC_6H_5 + H_2O\ .$$

Bei energischer Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung beobachtet man aber als Hauptprodukt stets zunächst Azobenzol, und erst nach diesem erscheint reichliches Hydrazobenzol. Wenngleich Azobenzol aus Phenylhydroxylamin nach Vorgang (3) sich bilden kann, so ist doch dessen Geschwindigkeit auch in der Hitze noch zu gering, um das reichliche Auftreten des Azobenzols zu veranlassen. Dasselbe bildet sich vielmehr durch Wechselwirkung des stark reduzierenden Hydrazobenzols einerseits mit dem Luftsauerstoff, vor allem aber andererseits mit dem noch unreduziert vorhandenen Nitrobenzol; daneben wird bei dieser Umsetzung Azoxybenzol zurückgebildet:

$$(5)\qquad \begin{aligned} 3\,C_6H_5NH-NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2 \rightarrow\ & 3\,C_6H_5N=NC_6H_5 \\ & + C_6H_5\underset{\diagdown\diagup \atop O}{N-N}C_6H_5 + 3\,H_2O\ . \end{aligned}$$

Dieser besonders in höherer Temperatur mit großer Geschwindigkeit verlaufende Vorgang beseitigt alsbald immer wieder das aus dem Azoxybenzol entstehende Hydrazobenzol und erlaubt eine sehr einfache und glatte elektrochemische Darstellung von Azoverbindungen. Diese nimmt man gemäß den oben allgemein dargelegten Überlegungen zweckmäßig mit hoher Stromkonzentration vor. Dies kann hier um so einfacher geschehen, als hohe Stromdichten bei der stark depolarisierenden Wirkung des Nitrobenzols ohne Bedenken anzuwenden sind. Steigert man die Temperatur bis zum Siedepunkt der alkoholischen Lösung, so wird die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion so gesteigert, daß man mit Stromdichten von 0,06 bis 0,09 Amp/qcm arbeiten kann, ohne daß Wasserstoffentwicklung vor völligem Verbrauch des Nitrobenzols eintritt[1]).

Ist die zur Überführung der angewandten Nitrobenzolmenge in Azobenzol nach $2\,C_6H_5NO_2 + 8H \rightarrow C_6H_5N=NC_6H_5 + 4\,H_2O$ erforderliche Strommenge verbraucht, so wird dieser Punkt unter den genannten Bedingungen durch den Beginn reichlicher Wasserstoffentwicklung bezeichnet. Da aber das Nitrobenzol nicht unmittelbar sondern auf einem weiten Umwege in Azobenzol übergeht, und hierbei auch Luftsauerstoff, natürlich unter Aufhebung eines kleinen Teils der Reduktion mitwirkt, sind im gedachten Augenblick stets noch Azoxy- und Hydrazobenzol im Elektrolyten, und man beseitigt sie zweckmäßig: das erstere durch weitere Zuführung einer kleinen Strommenge mit niederer Stromdichte, das letztere durch Einblasen von Luft in den Elektrolyten nach beendigter

[1]) K. Elbs und O. Kopp, Zeitschr. Elektroch. 5, 108 (1898).

Reduktion. Auf diese Weise kann man leicht reine Azoverbindungen in guter Strom- und fast theoretischer Materialausbeute darstellen. Daß man unter veränderten Arbeitsbedingungen auch reichlichere Mengen von Azoxy- oder Hydrazoverbindungen neben den Azoverbindungen erhalten kann, ist selbstverständlich.

Die Azoverbindungen ihrerseits sind nun noch weiter zu den Hydrazoverbindungen elektrolytisch reduzierbar; sie sind jedoch erheblich schwächere Depolarisatoren als die Nitroverbindungen. Daher tritt bei der hohen Stromdichte, bei welcher jene zweckmäßig dargestellt werden, alsbald Wasserstoff auf, wenn alle Nitroverbindung verschwunden ist, seine Entwicklung hört aber wieder völlig auf, zumal in der Hitze, wenn die Stromstärke auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ der bei der Azobenzolbereitung gebrauchten herabgemindert wird. Jetzt wird das Azobenzol zum Hydrazobenzol reduziert:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5 \quad , \tag{6}$$

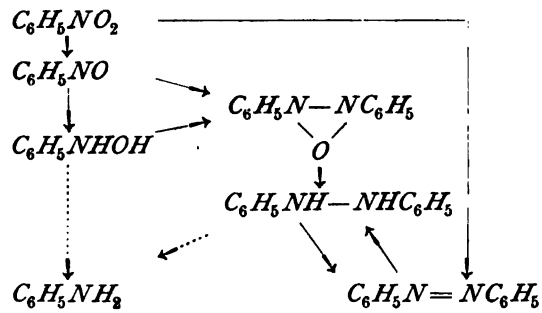
und Wasserstoff tritt erst auf, wenn fast alles Azobenzol verschwunden ist. Das Hydrazobenzol seinerseits kann kaum mehr weiter zum Anilin vom Strome reduziert werden. Die Hydrazoverbindungen entstehen hierbei in so guter Ausbeute und kristallisieren aus dem erkaltenden Elektrolyten in solcher Reinheit, daß ihre Darstellung durch elektrolytische Reduktion eine ebenso elegante wie vorteilhafte ist. Läßt man den noch heißen, die Hydrazoverbindung enthaltenden Elektrolyten in warme Schwefelsäure fließen, so erfolgt alsbald Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow H_2NC_6H_4 - C_6H_4NH_2 \tag{7}$$

und Abscheidung des schwerlöslichen Benzidinsulfats, des Ausgangsmaterials für wertvolle Farbstoffe. Dieses kann man auch, aber wegen der nicht ganz zu vermeidenden Entstehung des isomeren, für Farbstoffdarstellung störenden Diphenylins weniger vorteilhaft, durch elektrolytische Reduktion des Azobenzols in alkoholisch-saurer Lösung darstellen[1]).

Die elektrolytische Darstellung der Azo- und Hydrazoverbindungen ist, wie man sieht, eine ganz allgemein anwendbare, während diejenige der Azoxyverbindungen, wie erwähnt, an bestimmte Löslichkeitsunterschiede derselben und der zugehörigen Nitrokörper gebunden ist.

Im Verlaufe der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung tritt, wie gezeigt wurde, das Hydrazobenzol zweimal auf: zuerst als Zwischenprodukt aus Azoxybenzol entstehend, dann als Endprodukt aus Azobenzol hervorgegangen. Faßt man die besprochenen gegenseitigen Beziehungen der hier auftretenden Körper zusammen, so erhält man folgendes Schema für die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung, in welchem die nur schwierig, bzw. glatt nur unter besonderen Umständen, durchführbaren Umwandlungen durch punktierte Linien angedeutet sind.



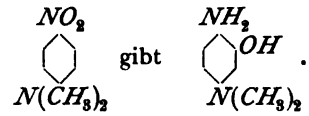
[1]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 7, 320 und 333 (1898).

In anderer Weise als in alkalischer Lösung gestalten sich die Nebenreaktionen, wie oben gesagt, in saurer Lösung. Hier tritt zwar auch die nach Vorgang (1) erfolgende Bildung von Azoxybenzol auf, sie verläuft aber mit so geringer Geschwindigkeit, daß sie nur da, wo die anderen möglichen Vorgänge auch gehemmt sind, eine größere Bedeutung erlangen kann. Dann wird auch hier das Azoxybenzol zum Hydrazobenzol weiter reduziert, welches sich nun in Benzidinsalze umlagert [1]).

In viel stärkerem Maße als dem Vorgang (1) unterliegt in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin einer anderen Umwandlung, der Umlagerung in *p*-Aminophenol:

(8) $$C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} .$$

Dieser Vorgang verläuft bei gegebener Konzentration des Phenylhydroxylamins um so schneller, je stärkere und je konzentriertere Säure der Elektrolyt enthält. Man kann ihn zur Darstellung zahlreicher *p*-Aminophenole verwenden, indem man in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Nitrokörper elektrolytisch reduziert [2]). Ist in letzteren die Parastellung besetzt, so tritt das OH zu NH_2 in die Orthostellung [3]), z. B.



Da aber in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin auch am Platin zwar kein sehr starker, aber immerhin ein nicht unwirksamer Depolarisator ist, werden dem *p*-Amidophenol bei der Nitrobenzolreduktion um so größere Mengen Anilin sich zugesellen, je geringer durch den Säuregehalt die Geschwindigkeit von Vorgang (8) ist.

Vorgang (8) kann nun noch mannigfache Abänderungen erfahren. Bei Gegenwart von Alkohol verestert die Säure Teile z. B. des Aminophenols und bildet Phenetidin:

(9) $$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} + C_2H_6O \rightarrow C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{cases} + H_2O .$$

In starker, zumal rauchender Schwefelsäure geht das Aminophenol in seine Sulfosäure über: [4])

(10) $$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (3) \\ OH & (4) \end{cases} + H_2O .$$

In konzentrierter wässeriger Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entstehen aus Phenylhydroxylamin an Stelle des Aminophenols wesentlich *p*-Chloranilin neben wenig *o*-Chloranilin, bzw. die entsprechenden Bromverbindungen [5]):

(10) $$C_6H_5NHOH + HCl \rightarrow C_6H_5NHCl + H_2O \rightarrow C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ Cl \end{cases} + H_2O .$$

Die Folge aller dieser Nebenvorgänge ist, daß in stark saurer Lösung die Elektrolyse der Nitrokörper an Platinkathoden meist mehrere Reaktionsprodukte zugleich liefert. Die Zahl derselben steigt noch, wenn in verdünnt saurer und alkoholischer Lösung auch dem Vorgang der Azoxybenzolbildung Gelegenheit gegeben wird, sich zu betätigen. Dann treten Anilin, *p*-Aminophenol, Phenetidin,

---

[1]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 3, 441 (1896).

[2]) L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1899, 2810 (1893); 27, 1929 (1894); 29, 3034 (1896).

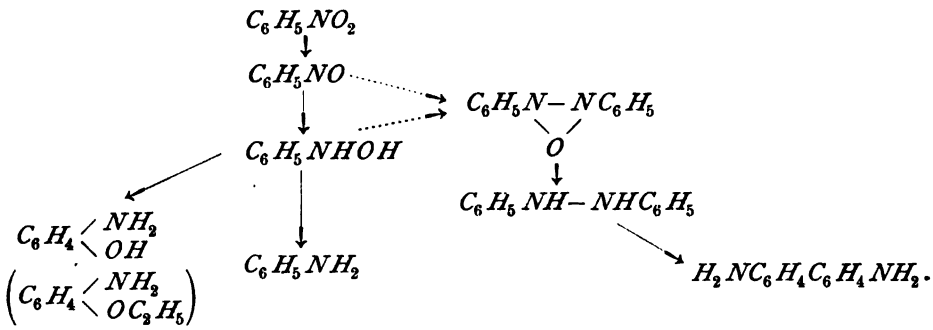
[3]) D. R. P. 81625.

[4]) A. A. Noyes und A. A. Clement, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 990 (1893).

[5]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 3, 46 (1896).

Azoxybenzol und Benzidin gleichzeitig als Reaktionsprodukte auf. Damit die Reaktion aus diesem möglichen Gewirr von Körpern in einheitliche Richtung führt, muß die Geschwindigkeit eines der nebeneinander laufenden Vorgänge sehr weit über die der anderen gesteigert werden. Das gelingt, wie oben gezeigt wurde, für die Weiterreduktion des Phenylhydroxylamins zum Anilin durch die seine Depolarisationsfähigkeit außerordentlich steigernde Wirkung gewisser Kathodenmaterialien. An ihnen wird das Phenylhydroxylamin mit hoher Stromdichte, also sehr schnell, in Anilin verwandelt, ehe es Zeit hat, nach einer Nebenrichtung hin sich zu verändern. Freilich muß dazu auch die Geschwindigkeit der Nebenvorgänge, also besonders die der Bildung von Aminophenolen oder Chloranilinen, eine genügend verminderte sein. Da diese mit zunehmender Säurekonzentration erheblich zunimmt, erfolgt glatte Bildung der Aminoverbindungen auch an den hierzu besonders geeigneten Kathodenmaterialien nur in verdünnt schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung.

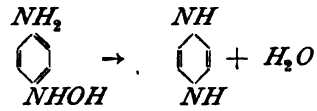
Zusammenfassen kann man die in saurer Lösung bei der Reduktion von Nitrokörpern auftretenden Reaktionsmöglichkeiten durch das Schema:



Diese von F. Haber entwickelten Schemata für die Reduktion des Nitrobenzols sind nun nicht so zu verstehen, daß jede andere Nitroverbindung sich ganz analog verhalten müßte. Im Gegenteil: oft zeigt sich ja, daß der Verlauf der Reduktion in der einen oder anderen Richtung nur durch Überwiegen der Geschwindigkeit eines der um ein Ausgangsmaterial konkurrierenden Vorgänge bedingt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Vorgangs ist nun aber bei mehreren analogen Körpern derselben Reihe oft außerordentlich verschieden, je nach Art und Ort der in die einfache Benzolverbindung eingetretenen Substituenten. Es sind also bei substituierten Nitrobenzolen unter Umständen recht erhebliche Verschiebungen im Verlauf der elektrolytischen Reduktion denkbar. Treten aber solche ein, so liegt der große Wert des Haberschen Schemas darin, daß es uns alsbald denjenigen Vorgang anzeigt, dessen Reaktionsgeschwindigkeit eine besondere Beschleunigung, bzw. denjenigen, dessen Geschwindigkeit eine auffallende Hemmung erfahren hat, und daß es so unseren auf die Aufklärung der beobachteten Abweichung hinzielenden Versuchen die Richtung angibt. Einige Beispiele sollen dies erläutern:

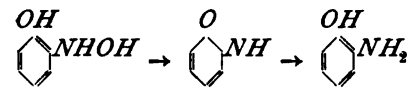
Von den drei Nitranilinen wird in alkoholisch-alkalischer Lösung nur das *m*-Nitranilin analog dem Nitrobenzol zu der entsprechenden Azoverbindung, dem *m*-Diamidoazobenzol, reduziert[1]), während unter gleichen Bedingungen *o*- und *p*-Nitranilin glatt in *o*- und *p*-Phenylendiamin übergehen[2]). Der Grund liegt darin, daß z. B. das aus *p*-Nitranilin zunächst entstehende *p*-Amidophenylhydroxylamin alsbald unter Wasserabspaltung in ein Chinondiimid übergeht:

[1]) K. Elbs u. O. Kopp, Zeitschr. Elektroch. 5, 110 (1898).
[2]) A. Rohde, Zeitschr. Elektroch. 7, 839 (1900).



also keine Azoxyverbindung gibt, und daß das Chinonimid seinerseits sehr leicht zum Diamin reduziert wird. Auch *o*-Amidophenylhydroxylamin gibt ein *o*-Chinondiimid, während die *m*-Verbindung hierzu nicht befähigt ist und sich daher bei der Weiterreduktion normal verhält.

Aus ähnlichen Gründen gehen *o*- und *p*-Nitrophenol auch in alkalischer Lösung und an Platin- oder Nickelkathoden glatt in die Amidoverbindungen über[1]), indem auch hier Chinonabkömmlinge entstehen; z. B.:



während *m*-Nitrophenol, welches kein Chinonimid geben kann, in alkalischer Lösung das leicht veränderliche *m*-Azophenol gibt[2]). Jene Umwandlungen in Chinonimide müssen aber auch ausbleiben, wenn das Phenolhydroxyl verestert ist; daher geben die Methyl- oder Äthyläther des *o*- und *p*-Nitrophenols bei Reduktion in alkalischer Lösung die entsprechenden Azo- und Hydrazoverbindungen[3]).

Gleich dem Hydrazobenzol widerstehen auch seine nächsten Homologen der Reduktion zu Aminoverbindungen fast vollständig. Kompliziertere Hydrazoverbindungen unterliegen ihr aber so leicht, daß sie bei der rein chemischen wie bei der elektrolytischen Reduktion der entsprechenden Azoverbindungen kaum auftreten und dabei alsbald unter Spaltung des Moleküls zu 2 Molekülen von Aminoverbindungen weiter reduziert werden. So können z. B. Azofarbstoffe in schwach saurem Elektrolyten an Zinnkathoden glatt zu einer zinnfreien salzsauren Lösung zweier Aminoverbindungen reduziert werden, z. B.:

$$\underset{1.}{HO_3S}\cdot\underset{4.}{C_6H_4}\cdot\underset{1.}{N}=\underset{1.}{N}\cdot\underset{2.}{C_{10}H_6}\cdot OH+4H\rightarrow \underset{1.}{HO_3S}\cdot\underset{4.}{C_6H_4}\cdot NH_2$$
$$+\underset{1.}{H_2N}\cdot\underset{2.}{C_{10}H_6}\cdot OH\ .$$

Unterliegen gleichzeitig zwei verschiedene Nitrokörper RNO_2 und $R'NO_2$ der elektrolytischen Reduktion, so ist denkbar, daß beide auch gleichzeitig zum Nitrosokörper reduziert werden. Ist dieser aber im einen Falle etwas leichter reduzierbar als im anderen, so wird der Hydroxylaminabkömmling des einen mit dem Nitrosokörper des anderen reagieren können, und man kommt zu gemischten Azoxykörpern:

$$RNHOH+R'NO\rightarrow RN\underset{O}{<}NR'+H_2O\ ,$$

aus denen natürlich auch gemischte Hydrazokörper und Azokörper entstehen müssen. Deren Auftreten ist aber offenbar an die genannten Bedingungen geknüpft; da diese aber von den Versuchsbedingungen, Lösungsmittel, Stromdichte usf. stark beeinflußt werden, wird auch die Entstehung gemischter Azokörper, welche für Gewinnung von Azofarbstoffen wichtig wäre, oft nur schwierig und unsicher, oft auch gar nicht durch elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper zu erreichen sein, wie es die Erfahrung auch gelehrt hat[4]).

---

[1]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Ch. 43, 39 (1891).
[2]) E. Klappert, Zeitschr. Elektroch. 8, 791 (1902).
[3]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 7, 145 (1900).
[4]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 5, 460 (1898).

Zum Schluß seien die Bedingungen angegeben, unter denen die einzelnen leicht faßbaren Reduktionsprodukte des Nitrobenzols am vorteilhaftesten dargestellt werden. Stets dient als Kathode ein Nickeldrahtnetz; die Anode besteht aus Blei.

Anilin[1]): Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst und dann emulgiert in 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2$, $2H_2O$. Temp. 20—40°, D_K = 0,10 bis 0,12 Amp/qcm, Anodenlösung in der Tonzelle 9prozentige Schwefelsäure. Stromausbeute 80%, Materialausbeute an reinem Anilin 85% [2]).

Azoxybenzol[3]). Kathodenflüssigkeit in der Tonzelle: 30 g Nitrobenzol in 240 g Natronlauge von 2,5% durch einen Rührer gut emulgiert, Temp. die der Umgebung, D_K = 0,05—0,07 Amp/qcm, Stromzufuhr 20—21 Amp/Std., Anodenlösung schwach angesäuerte Natriumsulfatlösung. Materialausbeute an reiner Substanz 60% [4]).

Azobenzol[5]). Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel ganz frei bleibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathodenlösung: 20 g Nitrobenzol und 5 g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigen Alkohols; Temp. anfangs 60°, allmählich durch die Stromwärme bis zum Siedepunkt der Lösung steigend. D_K 0,06—0,09 Amp/qcm, Stromzufuhr 17,4 Amp/Std.; nach eingetretener Wasserstoffentwicklung noch 1—2 Amp/Std. mit verminderter Stromdichte. Anodenlösung: kalt gesättigte, chlorfreie Sodalösung. Stromausbeute über 80%, Materialausbeute (nach Oxydation von Hydrazobenzol durch einen Luftstrom) über 90%.

Hydrazobenzol[6]). Apparat und Anodenlösung wie bei Azobenzol. Kathodenlösung: 14,8 g Azobenzol (bzw. aus 20 g Nitrobenzol zunächst hergestellt) und 5 g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 70prozentigem Alkohol. Temp. Siedepunkt der Lösung; D_K 0,01—0,03 Amp/qcm; Stromzufuhr 4,4 Amp/Std. Hierauf unter Erkaltenlassen des Elektrolyten nach 0,5 Amp/Std. mit ganz kleiner Stromdichte Stromausbeute über 80%, Materialausbeute über 90%.

e) Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper.

I. Allgemeines.

Als schwer reduzierbare Körper wurden bei den theoretischen Betrachtungen solche Stoffe genannt, welche nicht eigentlich als Oxydationsmittel und Depolarisatoren gelten können, und für deren Reduktion dem Wasserstoff durch Anwendung bestimmter Kathoden mit hoher Überspannung besondere Reduktionsenergie erteilt werden muß. Es handelt sich hierbei vor allem um Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten. Wie groß in aromatischen Verbindungen der Unterschied der Reduzierbarkeit dieser und der im vorigen Abschnitt behandelten Nitrogruppe ist, zeigt die Tatsache, daß in nitrierten, aromatischen Ketonen, z. B. Nitrobenzophenon, an Nickel- oder Kupferkathoden die Nitrogruppe vollständig reduziert wird ohne die geringste gleichzeitige Veränderung der CO-Gruppe[7]).

Die Kathodenmaterialien, an denen die elektrolytische Reduktion der Karbonylgruppe mit befriedigender Stromausbeute erreichbar ist, sind nach J. Tafel

---

[1]) A. Chilesotti, Zeitschr. Elektroch. 7, 770 (1901).

[2]) Mit Strom- und Materialausbeuten von 91—97% erhält man Toluidine, wenn man 20 g o- oder p-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol löst und in 300 ccm 5prozentiger Salzsäure bei etwa 60° emulgiert und im übrigen wie oben arbeitet.

[3]) K. Elbs, Übungsbeispiele S. 77.

[4]) Das Azoxybenzol löst etwas Nitrobenzol und entzieht es der Reduktion, es muß durch Wasserdampf abgeblasen werden.

[5]) K. Elbs, Übungsbeispiele S. 78.

[6]) Ebenda S. 83.

[7]) K. Elbs und A. Wogrinz, Zeitschr. Elektroch. 9, 428 (1903).

Blei, Quecksilber und Kadmium; Kathoden aus Quecksilber gestatten höhere Stromausbeuten (unter Umständen auch weitergehende Reduktion) als solche aus Blei, sind aber weniger bequem anzuwenden als diese[1]). Die Bleikathoden erfahren dazu zweckmäßig eine besondere Vorbereitung, welche ihnen eine gelockerte, etwas schwammige Oberfläche erteilt[2]). Sie werden zu diesem Behufe — Bleibleche nach vorheriger, gute Zirkulation des Elektrolyten bezweckender Durchlochung — mit nassem Sande abgerieben, dann in 20prozentiger Schwefelsäure beidseitig mit 0,02 Amp/qcm $^1/_2$ Stunde lang oxydiert und so oberflächlich mit Bleisuperoxyd überzogen, dann mit kaltem Wasser gespült, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an der Luft getrocknet. Auch die stets benutzten Bleianoden werden in dieser Weise vorbereitet, lediglich um Spuren fremder Metalle von ihrer Oberfläche zu entfernen, die ja wegen ihrer die Überspannung stark beeinträchtigenden Wirkung sorgfältig dem Elektrolyten fernzuhalten sind.

Die Reduktion der Ketone kann in drei verschiedenen Weisen vor sich gehen:

(1) $2 \rangle CO + 2H \rightarrow \rangle C(OH) - C(OH) \langle$ Pinakonbildung;

(2) $\rangle CO + 2H \rightarrow \rangle CH(OH)$ Bildung sekundärer Alkohole;

(3) $\rangle CO + 4H \rightarrow \rangle CH_2 + H_2O$ Bildung von „Desoxy"-Körpern.

Die Vorgänge (1) und (2) treten bei der Reduktion von Ketonen meist nebeneinander auf. Vorgang (3) tritt namentlich bei Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und Säureimiden auf.

Die der elektrochemischen Reduktion zu unterwerfenden Körper unterliegen auch hier wieder rein chemischen Nebenvorgängen, Kondensationen und ähnlichen Veränderungen, z. B. wird Aceton zu Mesityloxyd und Phoron durch Alkali, werden Pinakone zu Pinakolinen durch verdünnte Säuren verwandelt; es ist also mit hoher Stromkonzentration (vgl. S. 317) zu arbeiten. Für sehr schwer reduzierbare Körper empfiehlt die Theorie die Anwendung hoher Stromdichten, sofern dadurch nicht auch sekundäre Vorgänge begünstigt werden (S. 318). Da ferner die Erfahrung gelehrt hat, daß die rein chemischen störenden Nebenvorgänge hier durch Temperatursteigerung mehr begünstigt werden als die elektrochemische Reduktion[3]), so ist bei diesen Vorgängen im allgemeinen auf tunlichst tiefe Temperatur Wert zu legen.

II. Reduktion von Ketonen.[4])

Die Reduktion der Ketone kann in alkalischer oder in saurer Lösung vorgenommen werden; als Lösungsmittel der Ketone dient, wenn Wasser nicht ausreicht, verdünnter Alkohol, welchem entweder Natriumacetat oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Mengen von einigen Prozenten zugefügt wird.

In alkalischer Lösung entstehen vorwiegend sekundäre Alkohole; bei aliphatischen Ketonen aber stören die Kondensationswirkungen des Alkalis so erheblich, daß die Darstellung sekundärer Alkohole auf diesem Wege sich nicht empfiehlt. Dagegen treten bei aromatischen Ketonen die Kondensationswirkungen zurück, und hier ist gerade die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung ein ausgezeichnetes Mittel zur Gewinnung sekundärer Alkohole, der Benzhydrole.

---

[1]) J. TAFEL u. K. SCHMITZ, Zeitschr. Elektroch. 8, 281 (1902).

[2]) J. TAFEL, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2215 (1900). Vgl. auch J. TAFEL u. K. NAUMANN, Zeitschr. phys. Ch. 50, 717 (1905).

[3]) Es kommt hierbei vielleicht auch in Betracht, daß die Überspannung des Wasserstoffs, welche bei höherer Temperatur noch nicht bekannt ist, bei gesteigerter Temperatur abnimmt ganz wie diejenige des Sauerstoffs.

[4]) K. ELBS u. K. BRAND, Zeitschr. Elektroch. 8, 783 (1902); E. MERCK, D. R. P. 113719 (1899). Vgl. auch H. KAUFFMANN, Zeitschr. Elektroch. 4, 461 (1897).

So z. B. gibt Benzophenon zu 30 g mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst an einem Bleizylinder von 600 qcm Oberfläche mit 0,006 Amp/qcm nach Zufuhr von 10 Amp/Std. (statt der theoretischen 8,9 Amp/Std.) Benzhydrol mit 90% Materialausbeute:

$$C_6H_5COC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \quad .$$

In saurer Lösung dagegen, in welcher die elektrolytische Reduktion auch auf die der rein chemischen Reduktion mit Zink und Eisessig widerstehenden aliphatischen Ketone stark einwirkt, entstehen im allgemeinen Pinakone und sekundäre Alkohole nebeneinander. Die letzteren überwiegen bei den aliphatischen Ketonen, die ersteren aber gerade bei den aromatischen Körpern; die Pinakone sind hier aber auch oft besonders geneigt, die Umwandlung in Pinakoline zu erleiden. So gibt Benzophenon in der Wärme und mit hoher Stromdichte Benzpinakolin:

$$2\,C_6H_5\,CO\,C_6H_5 + 2H \rightarrow (C_6H_5)_2COH \cdot COH(C_6H_5)_2$$
$$= (C_6H_5)_3C \cdot COC_6H_5 + H_2O \quad .$$

Bleibt jedoch bei Anwendung kleiner Stromdichten die Konzentration, in der das Benzpinakon auftritt, an der Kathode nur klein, und hält man die Temperatur niedrig, so ist die Geschwindigkeit der Pinakolinbildung nur klein, und dem Strom bleibt Gelegenheit, das Pinakon zum Benzhydrol, ja sogar bis zum Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ weiter zu reduzieren.

Für das gleiche Keton führt ein Übergang vom Blei zum Quecksilber als Elektrodenmaterial dahin, daß der sekundäre Alkohol dem Pinakon gegenüber überwiegt. So fanden Elbs und Brand[1]), daß Aceton, zu 300 g in 300 ccm 10prozentiger Schwefelsäure gelöst, bei 0,005 Amp/qcm und bei 15—16° 120 g Isopropylalkohol und 60 g Pinakonhydrat gab, während nach Tafel und Schmitz[2]) 10 g Aceton in 40prozentiger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst bei 0,16 Amp/qcm an einer Quecksilberkathode bei 15° vollständig in Isopropylalkohol übergehen. Auch Kampfer, welcher selbst an Bleikathoden kaum reduziert wird, ist an Quecksilber mit befriedigendem Erfolge reduzierbar und gibt dabei wesentlich Borneol, seinen sekundären Alkohol.

Nach F. Escherich und M. Moest[3]) wird Tetramethyldiamidobenzophenon, welches schon an Platin und Kupferkathoden reduziert wird, aber hier viel Pinakon gibt, an Bleikathoden fast völlig in das Hydrol übergeführt. Da dieses übrigens auch aus Tetradimethyldiamidodiphenylmethan durch anodische Oxydation entsteht, so bietet die gleichzeitige, natürlich ohne Diaphragma vorzunehmende Elektrolyse je eines Moleküls des Ketons und des Kohlenwasserstoffs in verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden ein sehr eigenartiges, gut durchführbares elektrochemisches Verfahren, das genannte Hydrol herzustellen:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + 2H \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH \text{ an der Kathode,}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2 + O \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH \text{ an der Anode.}$$

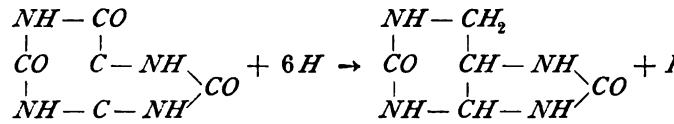
III. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden oder -imiden.

Durch elektrolytische Reduktion in starker, wässeriger Schwefelsäure und an Bleikathoden haben J. Tafel und seine Mitarbeiter vor allem die Harnsäure und viele ihrer Abkömmlinge in interessante Produkte überzuführen vermocht.

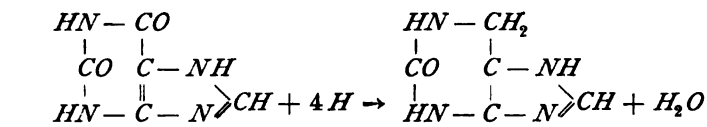
[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Für die zu wählende Konzentration der Schwefelsäure ist dabei maßgebend, daß sie genügend hoch sein muß, um eine möglichst große Konzentration des zu reduzierenden Körpers zu erlauben, andererseits darf sie nicht allzu hoch sein, da in stärkerer Schwefelsäure die Gefahr steigt, daß das Ausgangsmaterial Zersetzungen erleidet.

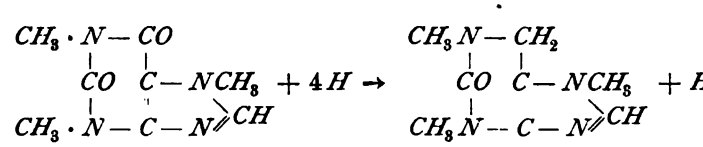
Die Harnsäure, deren Reduktion auf rein chemischem Wege bisher nicht gelang, geht, in 75prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei 5° bis 8° möglichst rasch reduziert, fast ausschließlich über in Puron[1]):



Beschränkt auf die Überführung einer *CO*- in eine CH_2-Gruppe, bleibt die elektrolytische Reduktion des der Harnsäure nahestehenden Xanthins und seiner Methylabkömmlinge, wie des Koffeïns oder Theobromins; es entstehen also hier als einheitliche Reduktionsprodukte Desoxyverbindungen, welche in Materialausbeuten von etwa 70% an reinem Produkt erhalten werden[2]); z. B.:



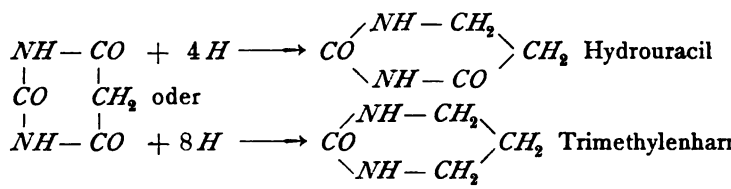
Xanthin — Desoxyxanthin



Koffeïn — Desoxykoffeïn.

Namentlich die Reduktion des Koffeïns und des Theobromins geht recht leicht mit befriedigender Stromausbeute vonstatten, wenn man die Lösung dieser Körper in 50prozentiger Schwefelsäure mit 0,02 bis 0,12 Amp/qcm bei etwa 18° mit einem Stromüberschuß von etwa 20% der theoretischen Strommenge reduziert.

Oxydationsprodukte der Harnsäure, Parabansäure, Alloxan und andere zyklische Ureïde[3]), werden ebenfalls ziemlich leicht elektrolytisch reduziert, wenn sie in 60 bis 70prozentiger Schwefelsäure gelöst sind. Diese Körper enthalten stets zwei entweder unmittelbar miteinander verbundene oder nur durch ein mittelständiges *C*-Atom getrennte *CO*-Gruppen. Es entstehen bei der Reduktion stets mehrere Produkte, je nachdem nur eine oder beide *CO*-Gruppen reduziert werden. So gibt z. B. die Barbitursäure gleichzeitig:



Hydrouracil

oder

Trimethylenharnstoff.

[1]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 258 u. 279 (1901.

[2]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 75, 3194 (1899); J. Tafel und A. Weinschenk, ebenda 33, 3369 (1900); J. Tafel und B. Ach, ebenda 34, 1165 u. 1170 (1901).

[3]) J. Tafel und A. Weinschenk, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3883 (1900); J. Tafel und L. Reindl, ebenda 34, 3286 (1901).

In ganz ähnlicher Weise werden auch Säureimide[1]), welche in Schwefelsäure gelöst sind, elektrolytisch an Bleikathoden reduziert, jedoch wird hier gewöhnlich nur 1 *CO* in CH_2 verwandelt; so geht z. B. in 50prozentiger Schwefelsäure Succinimid in Pyrrolidon über:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 4H \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O \quad ,$$

und nur ganz untergeordnete Mengen von Pyrrolidin entstehen daneben.

Ferner lassen sich durch dieses Reduktionsverfahren, freilich mit nur geringer Strom- und Materialausbeute, Amide zu den entsprechenden Aminen reduzieren[2]):

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + 4H \rightarrow \underset{\text{Äthylamin.}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O$$

Endlich werden auch Oxime und Hydrazone in 50prozentiger Schwefelsäure mit befriedigender Strom- und Materialausbeute an Bleikathoden zu Aminen reduziert[3]):

$$(R)(R_1)C = NOH + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + H_2O \quad ;$$

$$(R)(R_1)C = N \cdot NHC_6H_5 + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + C_6H_5NH_2 \quad .$$

Dioxime von β-Diketonen gehen in Diamine, ein Teil von ihnen aber auch leicht infolge weniger weitgehender Reduktion in Pyrazolidine über[4]), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad\quad\; \| \\ NOH \quad\; NOH \end{matrix} + 8H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CHCH_2CHCH_3 \\ | \quad\quad\; | \\ NH_2 \quad\; NH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad\quad\; | \\ NOH \quad\; NOH \end{matrix} + 6H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CHCH_3 \\ | \quad\quad\quad\; | \\ NH \text{ —— } NH \end{matrix} + 2H_2O \quad .$$

Namentlich die elektrolytische Reduktion der Oxime hat sich als ein sehr allgemein anwendbares, wertvolles Verfahren erwiesen. Es kann danach z. B. aus Acetoxim $(CH_3)_2CNOH$, zu 20% in 50prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 0,15 Amp/qcm und der Stromkonzentration 150 Ampere pro Liter bei 10 bis 20° Isopropylamin $(CH_3)_2CHNH_2$ mit 66% Materialausbeute hergestellt werden.

f) Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Die Reduktion von Äthylenbindungen zu einfachen Kohlenstoffbindungen:

$$-CH=CH- + 2H \rightarrow -CH_2-CH_2-$$

läßt sich elektrolytisch gut durchführen, und zwar an Quecksilberkathoden, an welchen Fumarsäure, Akonitsäure, Zimtsäure leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren verwandelt werden[5]). Die Einzelheiten dieser Vorgänge sind noch nicht näher bekannt gemacht.

---

[1]) J. Tafel und M. Stern, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2224 (1900); J. Tafel und K. Eckstein, ebenda 34, 3274 (1901).

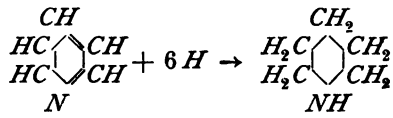
[2]) Th. B. Baillie und J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 68 (1899); s. auch die elektrolytische Reduktion von Strychnin, Brucin usf.: J. Tafel, Lieb. Ann. 301, 291 (1898); 304, 24 (1898); J. Tafel und R. Naumann, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3291 (1901).

[3]) J. Tafel und E. Pfeffermann, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510 (1902).

[4]) Dieselben, ebenda 36, 219 (1903).

[5]) C. Marie, Zeitschr. Elektroch. 9, 633 (1903).

Eine länger bekannte, ebenfalls erfolgreich durchführbare Reduktion ist die des Pyridins zu Piperidin:



welche an einer Bleikathode in einer Lösung von 1 Teil Pyridin in 10 Teilen 10prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0,12 Amp/qcm mit guter Anfangsstromausbeute erfolgt und zu fast quantitativer Materialausbeute führt[1]).

[1]) F. B. AHRENS, Zeitschr. Elektroch. 2, 577 (1895); vgl. auch: Derselbe, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 533 (1897) u. 31, 2272 (1898) u. E. MERCK, D. R. P. 90308 (1896), 104664 (1898); sowie J. TAFEL, Zeitschr. phys. Ch. 34, 220 (1900).

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A) Allgemeine Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen.

Neben dem Sauerstoff und Schwefel sind die Halogene Chlor, Brom und Jod solche Anionen, deren Eigenpotentiale bekannt sind, deren elektrolytisches Verhalten wir also von einer genügend sicheren theoretischen Grundlage aus näher betrachten können. Den Halogenen sehr nahe steht das Fluor, dessen Eigenpotential aber nicht unmittelbar bestimmbar ist[1]); von ihm wird später die Rede sein.

Das Potential eines Halogens X ergab sich (S. 124) zu

$$(\alpha) \qquad -\varepsilon_k = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k\, c_{X_2}}{(c_{X'})^2} \quad .$$

Die für die einzelnen Halogene bei 25° und in mit freiem Halogen gesättigter Lösung ermittelten Zahlenwerte seien hier noch einmal angeführt:

$Cl_2/n\text{-}HCl$	$-1{,}367$ Volt;	$\frac{RT}{2F} \ln k = -1{,}390$ Volt.
$Br_2/n\text{-}KBr$	$-1{,}121$ Volt;	$= -1{,}098$ Volt.
$J_2/n\text{-}KJ$	$-0{,}56$ Volt;	$= -0{,}663$ [2]) Volt.

Im folgenden sei als „Halogenpotential" einer Halogenidlösung kurzweg stets das ihrer Sättigung mit dem freien Halogen entsprechende Potential bezeichnet. Sobald nun eine unangreifbare Elektrode, welche in eine die Ionen X' eines Halogens, sowie eine gewisse Menge des freien Halogens enthaltende Lösung taucht, über das Eigenpotential der Lösung hinaus anodisch polarisiert wird, erfolgt Stromdurchgang dadurch, daß der Vorgang

$$(1) \qquad 2\,X' + 2\oplus \rightarrow X_2$$

durch Verminderung von $c_{X'}$ und Vergrößerung von c_{X_2} die Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts an der Elektrode wieder zu beseitigen strebt. Der Beginn der elektrolytischen Abscheidung eines Halogens wird also ebenso von $c_{X'}$ wie auch von c_{X_2} bestimmt.

Die Halogene sind nun in Wasser nicht unerheblich löslich, die Beträge von c_{X_2} also erheblich veränderlich und im Zustande der Sättigung beträchtlich, und zwar löst bei 25° 1 Liter Wasser

0,064 Mol Cl_2 = 4,538 g Chlor,
0,3125 Mol Br_2 = 33,979 g Brom,
0,001338 Mol J_2 = 0,341 g Jod.

[1]) R. Abegg und Cl. Immerwahr schätzen es um etwa 0,45 Volt negativer als das Chlorpotential; Zeitschr. phys. Ch. 32, 142 (1900).

[2]) R. Luther und G. V. Sammet (Zeitschr. Elektroch. 11, 294 [1905]) berechnen hierfür $-0{,}628$ Volt. (Anm. bei der Revision.)

Löst man stark elektrolytisch dissoziierten Molekeln, wie es die Halogenwasserstoffsäuren oder die Alkalihalogenide sind, in Wasser auf, so vermindert sich dessen Lösungsvermögen für nicht elektrolytisch dissoziierte Stoffe, und zwar nach dem Gesetz[1]: $y = \alpha e^{-kx}$, wo y die Löslichkeit in der wässerigen Lösung von der Konzentration x, α diejenige in reinem Wasser, e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine Konstante ist. Der Wert $\frac{y}{\alpha}$ beträgt für $^1/_1$-normale Alkalihalogenidlösungen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,8.[2])

Zu dieser die Löslichkeit der Halogene vermindernden physikalischen Wirksamkeit der Halogenide kommt aber noch eine löslichkeitssteigernde chemische Wirkung derselben. Die Halogenionen haben nämlich die Fähigkeit, freie Halogene zu binden und damit in die Gleichgewichte

$$X' + X_2 \rightleftarrows X_3' ; \quad X_3' + X_2 \rightleftarrows X_5' \quad \text{usf.} \tag{2}$$

zu treten. Die Neigung hierzu ist beim Chlor so gering, daß sie höchstens in sehr konzentrierten Cl'-Lösungen ein wenig hervortritt[3]), beim Brom und Jod aber so stark, daß diese Halogene bei 25° z. B. von je 1 Liter ihrer $^1/_1$-normalen Kaliumhalogenidlösungen in folgenden Mengen aufgenommen werden:

n-KBr löst 1,354 Mol = 108,25 g Brom[4])

n-KJ löst 0,055 Mol = 14,025 g Jod[5]),

d. h. an Jod löst sich 41 mal soviel als in reinem Wasser, an Brom 3,2 mal soviel, (und zwar, wie man sieht, mehr als nötig wäre, um alles KBr in KBr_3 zu verwandeln; das in reinem Wasser so leicht lösliche Brom gibt also auch reichlich KBr_5). Vom Brom zum Chlor wird offenbar eine weitere Abnahme der Löslichkeitsverminderung eintreten: hier überwiegt stets die Löslichkeitsverminderung durch die gelösten Halogenide; es löst sich mit steigender Konzentration der Chloridlösung immer weniger.

Für das Potential der Halogene sind nun nur diejenigen Anteile von ihnen bestimmend, welche im freien Zustande vorhanden sind, welche also mit X_3' usf. sich im Gleichgewicht befinden.

Polarisiert man eine in eine Halogenidlösung von der Konzentration $c_{1X'}$ tauchende unangreifbare Elektrode anodisch auf ein Potential $-\varepsilon_1$, welches noch etwas positiver als das Halogenpotential ist, so kann Stromdurchgang und elektrolytische Halogenabscheidung stattfinden, solange als die Konzentration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode noch kleiner ist als der Gleichung

$$-\varepsilon_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k\, c_{X_2}}{(c_{1X'})^2}$$

entspricht. Die Strommenge, welche bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential in ein bestimmtes Volumen einer z. B. $^1/_1$-n-Halogenidlösung eintreten kann, bis c_{X_2} erreicht ist, ist eine um so größere, je mehr von dem anodisch frei gemachten Halogen vom Elektrolyten immer wieder gebunden wird, sie ist also bei Brom und Jod viel größer als bei Chlor. Wird auf irgend eine Weise das frei gemachte Halogen im Elektrolyten immer wieder entfernt, so daß

---

[1]) J. Setschenow, Zeitschr. phys. Ch. 4, 117 (1889).

[2]) P. Steiner, Wiedem. Ann. 52, 275 (1894); V. Gordon, Zeitschr. phys. Ch. 18, 1 (1896); W. Roth, ebenda 24, 114 (1897); L. Braun, ebenda 33, 721 (1900); W. H. Mac Lauchlan, ebenda 44, 600 (1903); W. Knopp, ebenda 48, 97 (1904).

[3]) Berthelot, Compt. rend. 91, 191. Vgl. auch A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Ch. 29, 635 (1894).

[4]) F. Boericke, Zeitschr. Elektroch. 11, 61 (1905).

[5]) A. Noyes und J. Seidensticker, Zeitschr. phys. Ch. 27, 357 (1898).

an der Anode eine konstante Konzentration des freien Halogens herrscht, so wird bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential die eine Elektrode passierende Stromstärke um so größer sein, der Strom in der Zeiteinheit um so mehr Halogen abscheiden müssen, je weniger davon der Elektrolyt in freier Gestalt an der Elektrode bestehen läßt. Es wird also in dem gedachten Falle Br' und J' durch Bildung von Br_3' bzw. J_3' auf die Abscheidung von Brom und Jod depolarisierend wirken, während Cl' eine solche Wirkung nicht hat. Deshalb wird z. B. schon unter dem Brompotential eine beträchtliche Stromstärke durch eine in eine Bromidlösung tauchende Anode hindurchgehen, während die Elektrolyse einer Chloridlösung unterhalb des Chlorpotentials nur mit sehr kleiner Stromstärke möglich ist. Da ferner im Gleichgewicht $X' + X_2 \rightleftarrows X_3'$ nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{c_{X_3'}}{c_{X'}} = K \cdot c_{X_2}$ ist, d. h. zur Erzeugung einer bestimmten Konzentration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode ein um so höherer Wert von $c_{X_3'}$, also eine um so reichlichere Halogenabscheidung erforderlich ist, je größer $c_{X'}$ ist, so folgt, daß mit steigender Konzentration die depolarisierende Wirkung einer Bromid- oder Jodidlösung auf die Brom- oder Jodabscheidung zunehmen muß. Die hier gemachte Voraussetzung, daß das von der Anode in den Elektrolyten gelangende Halogen hier immer wieder beseitigt wird, ist, wie wir noch sehen werden, praktisch erfüllt bei der Elektrolyse neutraler Alkalihalogenidlösungen ohne Diaphragma, und die obigen theoretischen Forderungen haben hierbei schon vielfache Bestätigungen erfahren.

Ist unter solchen Umständen, z. B. bei der Elektrolyse einer neutralen Bromkaliumlösung, der Stromdurchgang schon beträchtlich, wenn das Anodenpotential noch unter dem Halogenpotential liegt, so bringt eine Steigerung der anodischen Stromdichte ein Anwachsen des Anodenpotentials hervor, und dieses übersteigt schließlich das Halogenpotential, ohne daß dieser Punkt in der Stromspannungskurve ein irgendwie ausgezeichneter wäre, da weder ein neuer Vorgang beginnt, noch ein bisheriger in stark gesteigertem Umfange einsetzt.

Wird dagegen das freie Halogen bei einem konstanten und etwas unter dem Halogenpotential gehaltenen Anodenpotential im Elektrolyten nicht fortwährend in dem Maße beseitigt, wie es entsteht, so erlangt es schließlich unter immer weiter verminderter Stromstärke die dem Anodenpotential entsprechende Konzentration im ganzen Elektrolyten. Besteht nun keine Möglichkeit für das Halogen, aus der Lösung zu verschwinden, so hört jetzt aller Stromdurchgang auf. Ein solcher kann nur dann und so weit stattfinden, als irgend ein physikalischer oder chemischer Vorgang die Konzentration des freien Halogens wieder vermindert, also in Gestalt eines Reststromes. Gibt man aber dem Anodenpotential einen bestimmten Wert über dem Halogenpotential, so wird, solange die Verminderung der Halogenionen durch die Elektrolyse noch keine beträchtliche ist, der Stromdurchgang mit unveränderter Stärke erfolgen, da alles nach der Sättigung des Elektrolyten noch weiter abgeschiedene Halogen diesen von selbst verlassen muß, sei es, daß es wie das Chlor in die Atmosphäre entweicht, sei es, daß es wie das Jod aus der Lösung sich niederschlägt. Im Falle, daß der Strom dauernd die Menge des freien Halogens vermehrt, bezeichnet also das Halogenpotential, ähnlich wie das Metallpotential bei der elektrolytischen Metallabscheidung, dasjenige Anodenpotential, welches überschritten werden muß, damit dauernder Stromdurchgang erfolgen kann. Es bezeichnet aber hier, wegen der Veränderlichkeit von c_{X_2}, wie man sieht, nicht etwa ein Anodenpotential, bei welchem die Halogenabscheidung eben erst möglich würde.

Alle diese Überlegungen gründen sich auf die Voraussetzung, daß ein durch anodische Polarisierung an einer Halogenelektrode gestörtes elektrisches Gleichgewicht durch Halogenabscheidung ungehindert sich wieder herzustellen sucht, daß also die Halogenabscheidung vollkommen umkehrbar erfolgt.

Diese Voraussetzung trifft nun aber, wie E. MÜLLER[1]) gezeigt hat, allgemein nur für das Jod, für Chlor und Brom aber nur an platinierter Anode zu; an glattem Platin dagegen treten der Chlor- und Bromabscheidung ganz ähnliche Hindernisse in den Weg, wie wir sie oben für die elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff an diesem Metalle kennen lernten. Die an solchen Anoden in die Erscheinung tretenden Verzögerungen in der Abscheidung von Chlor und Brom äußern sich folgendermaßen: Gibt man z. B. in $^1/_1$-n-KBr-Lösung einer glatten Platinanode ein nur wenig über dem Brompotential dieser Lösung liegendes Potential[2]), so findet im ersten Augenblick sehr reichlicher Stromdurchgang statt, dieser aber fällt — und zwar auch bei lebhaftester Bewegung des Elektrolyten, also bei tunlichstem Ausschluß von Verarmung des Br' an der Anode — in kurzer Zeit schon sehr stark ab und nähert sich allmählich, der Kurve in Fig. 79 folgend, einem schließlich konstanten, sehr niedrigen Wert. Die Schnelligkeit, mit welcher dieser Endwert erreicht wird, ist um so größer, je weiter das anfängliche Anodenpotential über dem Halogenpotential liegt; sie ist beim Brom, anscheinend auch beim Chlor, in konzentrierter Halogenidlösung und in Gegenwart freier Halogenwasserstoffsäure vermindert. Wird nun eine glatte Platinelektrode, welche in eine Chlorid- oder

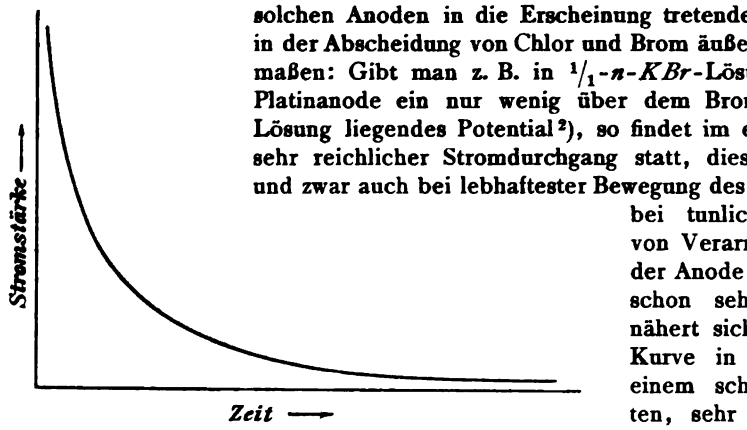


Fig. 79.

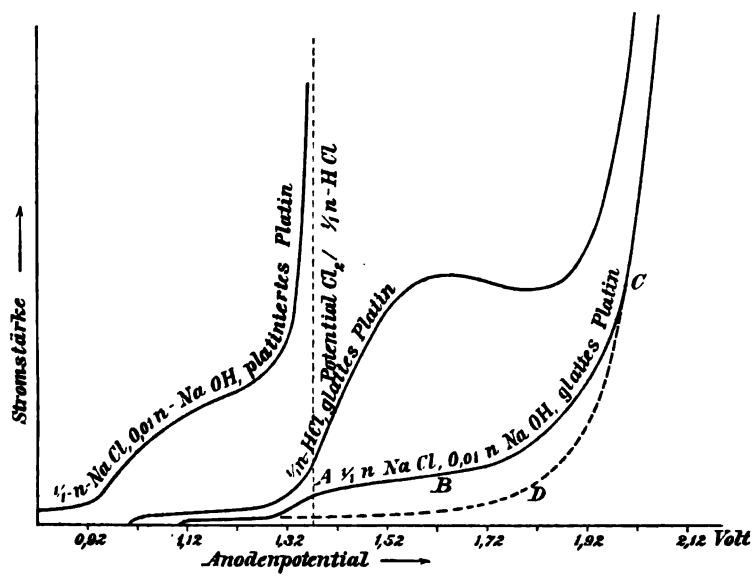


Fig. 80.

Bromidlösung taucht, allmählich immer stärker anodisch polarisiert, so findet ein wenig unter dem Halogenpotential, der Theorie entsprechend, deutlicher, an Stärke mit der Polarisierung zunehmender Stromdurchgang statt. Bald aber macht

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 577 (1900); 8, 426 (1902); 11, 71 (1905).
[2]) F. BOERICKE, Zeitschr. Elektroch. 10, 75 u. ff. (1905).

sich immer mehr die Neigung der Stromstärke, bei gegebenem Potential sich zu vermindern, bemerkbar: anstatt daß die Stromspannungskurve, wie z. B. bei Metallabscheidungen (vgl. Fig. 58), mit steigender Polarisierung immer steiler ansteigt, beginnt sie, ihren Anstieg zu verlangsamen und biegt in einen mehr oder weniger wagerecht verlaufenden, je nach Umständen auch ein wenig abfallenden Teil um. Erst wenn das Spannungsgefälle zwischen Elektrode und Elektrolyt groß genug geworden ist, um auch trotz der während des Stromdurchganges der Halogenabscheidung entgegentretenden Hindernisse diese mit größerer Geschwindigkeit bewirken zu können, biegt die Stromspannungskurve wieder nach oben um und verläuft nun in raschem Anstieg, gleichsam als sei jetzt erst eine erhebliche Entladung der Halogenionen möglich geworden. Der Verlauf der Stromspannungskurven $^1/_1$-normaler Halogenidlösungen ist in den Fig. 80 und 81 dargestellt; Fig. 80 zeigt, daß die Chlorentladung am glatten Platin in Chlornatriumlösung eine schnellere Verzögerung als in Salzsäure erfährt, daß diese aber in beiden Fällen so stark ist, daß erst eine um etwa 0,6 Volt das Chlorpotential überschreitende anodische Polarisierung einen lebhafteren Stromdurchgang herbeiführt. An platinierter Anode dagegen verläuft die Stromspannungskurve ohne horizontale Ausbiegung und das Anodenpotential bleibt sehr nahe unter dem Chlorpotential. In Bromidlösung (Fig. 81) verlangen die verzögernden Einflüsse, welche an der Anode eintreten, zu ihrer dauernden Überwindung nur eine „Überspannung" von 0,2 bis 0,3 Volt, und in Jodidlösungen tritt, wie man sieht, keine merkliche Hemmung der Jodentladung entgegen, hier verläuft die Stromspannungskurve auch an glatter Anode in sehr erheblichem Maße noch unter dem Jodpotential, wie es für vollkommen umkehrbare Jodentladung oben theoretisch gefordert wurde.

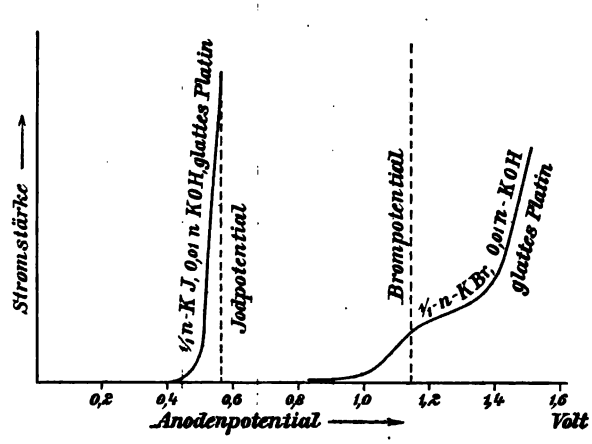


Fig. 81.

Die Tatsache, daß bei konstantem Anodenpotential die anfängliche Stromstärke mit der Zeit eine erhebliche Verminderung erleidet, hat zur Folge, daß zur Erzielung einer konstanten Stromstärke an glatten Platinanoden in Chlorid- und Bromidlösungen ein allmählich ansteigendes Potential herrschen muß, welches mit der Zeit einen konstanten Endwert erreicht. Dieser Endwert liegt in Chloridlösungen mindestens 0,6 Volt, in Bromidlösungen 0,2 bis 0,3 Volt über den nach den betreffenden Halogenpotentialen zu erwartenden Werten; mit steigender Stromdichte vergrößert sich der Abstand. Am platinierten Platin dagegen findet ein zeitlicher Potentialanstieg nicht statt, hier bleibt bei der Chloridelektrolyse das Anodenpotential konstant, für Bromidlösungen sinkt es sogar ein wenig aus später (S. 355) noch zu erörternden Gründen. Für Jodidlösungen hingegen findet auch an glatter Platinanode kein wesentlicher Potentialanstieg statt, und zwischen glatten und platinierten Platinanoden herrscht kein größerer Potentialunterschied, als ihn die an ersteren stärkere Verarmung des J' im Gefolge hat. In Fig. 82 stellen die Kurven für die Elektrolyse von *NaCl*- bzw. *KJ*-Lösungen den zeitlichen Verlauf der bei konstanter Stromstärke gemessenen Klemmenspannung zwischen platinierter Kathode und glatter bzw. platinierter Anode dar; da das Kathodenpotential und JW konstant sind, sind die Kurven denen parallel, welche den zeitlichen Verlauf

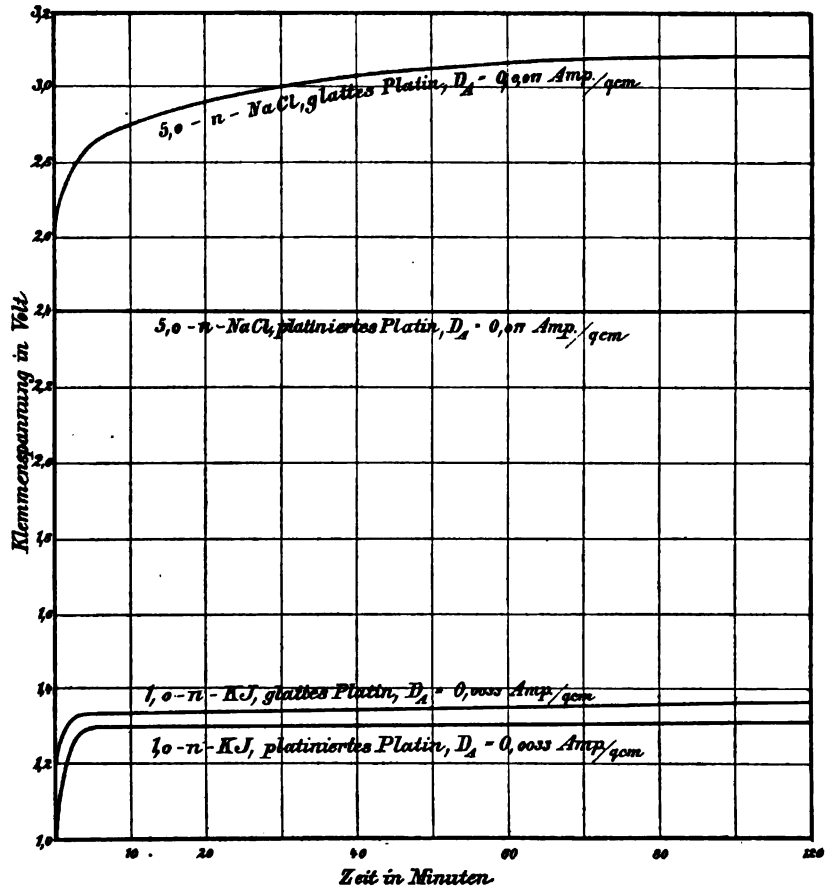

5,0 - n - NaCl, glattes Platin, D_A = 0,0017 Amp./qcm
5,0 - n - NaCl, platiniertes Platin, D_A = 0,017 Amp./qcm
1,0 - n - KJ, glattes Platin, D_A = 0,0033 Amp./qcm
1,0 - n - KJ, platiniertes Platin, D_A = 0,0033 Amp./qcm
Klemmenspannung in Volt
Zeit in Minuten

Fig. 82.

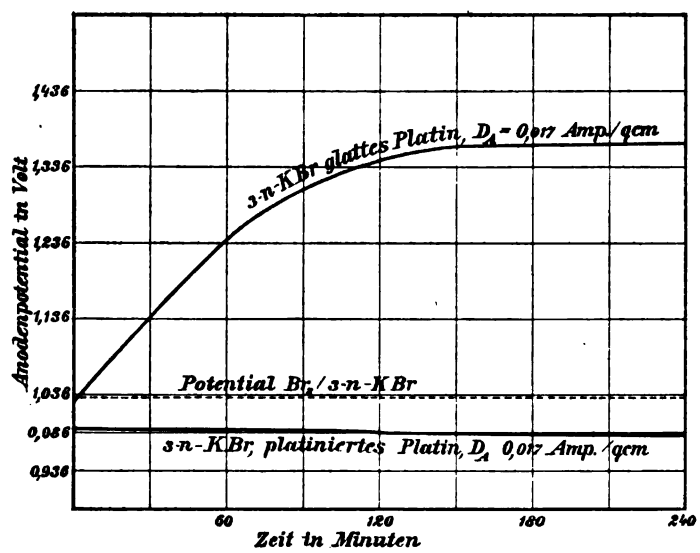

3-n-KBr glattes Platin, D_A = 0,017 Amp./qcm
Potential Br_2/3-n-KBr
3-n-KBr, platiniertes Platin, D_A 0,017 Amp./qcm
Anodenpotential in Volt
Zeit in Minuten

Fig. 83.

des Anodenpotentials angeben würden. Die Kurven in Fig. 83 zeigen unmittelbar den zeitlichen Verlauf des Anodenpotentials bei der Bromidelektrolyse.

Ein Vergleich dieser Figuren mit Fig. 61 zeigt auf das deutlichste die große Analogie der elektrolytischen Chlor- und Bromabscheidung mit der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung. Ebensowenig wie man für diese bezweifelt, daß es sich an den verschiedenen Elektroden trotz der sehr wechselnden Potentialwerte doch immer um den gleichen Vorgang der Entladung von Wasserstoffionen handelt, so darf man auch für Chlorid- und Bromidelektrolyse an glatten und platinierten Anoden den gleichen Vorgang der Halogenentladung annehmen. Dies findet darin seine Bestätigung, daß der Verlauf der Chlorid- bzw. der der Bromidelektrolyse keinen wesentlichen Unterschied aufweist, ob man ihn an der einen oder der anderen dieser beiden Elektrodenarten sich vollziehen läßt. Den Grund für die vom Strome an glattem Platin selbst geschaffenen Verzögerungen in der Chlor- und Bromabscheidung wird man analog den ähnlichen Erscheinungen bei der elektrolytischen Wasserzersetzung (vgl. oben S. 187) wohl in dem Auftreten adsorbierter Gashäute von Chlor und Brom auf glatten Platinanoden suchen. Daß der horizontale Teil der Stromspannungskurven (Fig. 80) bei der Chloridelektrolyse tatsächlich das Eintreten eines veränderten Elektrodenzustandes anzeigt, haben LUTHER und BRISLEE[1]) dadurch bewiesen, daß, nachdem man unter Steigerung der Spannung etwa den Punkt C der Kurve überschritten hatte, eine Wiederverminderung des Anodenpotentials nicht wieder zurück auf den Kurventeil ABC, sondern vielmehr auf die Kurve CD führt. Diese gibt die Stromstärken an, welche nach Erreichung des Endzustandes der Anode den über dem Chlorpotential liegenden Anodenpotentialen entsprechen.

Mit der Annahme adsorbierter Schichten von Chlorgas oder von Bromdampf an glatten Platinanoden erscheint auch verständlich, weshalb an solchen bei der Jodidelektrolyse keine Steigerung des Potentials eintritt; der Dampfdruck des Jods ist offenbar zu gering, um eine merkliche adsorbierte Gashülle auf der Anode zu erlauben[2]).

Die bei der Elektrolyse irgend welcher Halogenidlösungen herrschenden Anodenpotentiale liegen nach diesen Erfahrungen niemals um erhebliche Beträge unter den Werten, welche zur Abscheidung der freien Halogene der Theorie nach mindestens erforderlich sind, vielmehr oft sehr beträchtlich über diesen Werten. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß der primäre Vorgang bei der Halogenidelektrolyse stets die Abscheidung der freien Halogene ist, eine Folgerung, die, wie wir noch sehen werden, keineswegs so selbstverständlich ist, als man zunächst glauben könnte.

2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien.

Bei der Elektrolyse von wässerigen Halogenidlösungen kommen außer den Halogenionen als Anionen auch immer Hydroxylionen in Frage. Im Wasser sind sie vorhanden und spielen für die Abscheidung der Halogene eine ähnliche Rolle wie die Wasserstoffionen bei der Metallabscheidung. Ferner tritt OH', im Falle daß z. B. die Lösung eines Alkalihalogenids elektrolysiert wird, von der Kathode her in den Elektrolyten, während von der Anode her ihm freies Halogen zugeführt wird, oder man kann auch von vornherein freies Alkali dem Elektrolyten zusetzen. Stets ist dann die Gelegenheit zur chemischen Wechselwirkung von freiem Halogen mit Hydroxylionen gegeben, und die dabei entstehenden Hypo-

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 226 (1903).

[2]) Bei Chlorid- oder Bromidlösungen findet der Potentialanstieg an glattem Platin stets unter größerer oder geringerer Sauerstoffentwicklung statt; vielleicht auch ist diese wesentlich für das Auftreten der Gashäute.

halogenite MOX oder Halogenate MO_3X können als Produkte der Halogenidelektrolyse erscheinen.

Solange man nun auch in der Chemie die Einwirkung der Halogene auf Alkalien kennt und verwendet, so war man doch bis vor kurzem über den Mechanismus dieser Einwirkung sehr wenig im klaren. Das dringende Bedürfnis nach eingehenderer Kenntnis dieses Gebietes ist gerade durch die Untersuchungen über die Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse geweckt worden. Für das Verständnis derselben ist ein eingehenderer Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Halogene auf Alkalien unerläßlich.

a) Die Entstehung der Hypohalogenite.

Wirkt ein freies Halogen auf Hydroxylionen ein, so besteht der dann sich abspielende chemische Vorgang darin, daß das freie Halogen Ionen in die Lösung entsendet, während in ihr Hydroxylionen unter Verlust ihrer Ladungen verschwinden. Ein solcher Vorgang ist analog dem der Einwirkung etwa von Zink auf Kupfersalzlösungen. Nach Analogie könnte man erwarten, daß der Vorgang im Sinne der Gleichung verliefe:

$$X_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,X' + H_2O + O \quad . \tag{3}$$

Dies trifft aber nur beim Fluor zu, welches, in Wasser geleitet, also schon mit dessen geringer Hydroxylkonzentration, sehr lebhaft in Fluorion übergeht und dabei stark ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Darauf beruht es, daß man das Potential des Fluors gegen wässerige Fluoridlösungen nicht feststellen kann, sowie daß bisher keine Sauerstoffverbindungen des Fluors hergestellt werden konnten.

Bei Chlor, Brom und Jod aber verläuft die Einwirkung auf Hydroxylionen etwas anders. Hierbei betätigt sich wieder die von W. Ostwald zuerst ausgesprochene, oben (S. 203) schon erwähnte Gesetzmäßigkeit vom nächstliegenden Zustande. Wenn ein chemischer Vorgang von selbst verläuft, was ja nur dann eintritt, wenn das reagierende System dabei freie Energie verliert, so geschieht dies nach dieser Gesetzmäßigkeit häufig in der Weise, daß der Verlust an freier Energie möglichst klein ist, das Reaktionsprodukt die an freier Energie dem Ausgangssystem möglichst naheliegende Reaktionsstufe ist. Im vorliegenden Falle erfolgt dies derart, daß aus der Halogenmolekel nur ein Atom in den Ionenzustand übergeht, das andere aber mit dem seiner Ladung verlustigen OH zu einer Molekel unterhalogeniger Säure zusammentritt:

$$X_2 + OH' \rightarrow X' + XOH \quad . \tag{4}$$

Die unterhalogenigen Säuren sind nun starke Oxydationsmittel und als solche elektromotorisch wirksam. Steigert sich ihre Konzentration, so wird ihr Potential immer negativer und wird schließlich gleich demjenigen, mit welchem das Halogen in den Ionenzustand übergeht, und welches mit dem Verschwinden des Halogens und dem Entstehen von Halogenionen immer weniger negativ wird. Im Zustand der Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ist der Vorgang beendet: die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Alkalien führt also zunächst zu dem Gleichgewicht:

$$X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \quad . \tag{5}$$

In diesem muß nach dem Massenwirkungsgesetz sein:

$$\frac{c_{X_2} \cdot c_{OH'}}{c_{XOH} \cdot c_{X'}} = K \quad . \tag{β}$$

Der Wert von K ist bisher nur für das Chlor genau ermittelt[1]), und beträgt

[1]) A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Ch. 29, 613 (1899); vgl. auch F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902).

hier, wenn die Konzentrationen in Mol auf 1 Liter angegeben werden, für 25° $K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$; für Jod[1]) ist der Wert von K von der Größenanordnung 10^{-5}.

Von dem Vorhandensein solchen Gleichgewichts kann man sich stets leicht überzeugen[2]). Bringt man z. B. zu Chlorwasser, welches 0,078 Mol Chlor in 1 Liter aufgenommen hat, 0,078 Äquivalent Natronlauge, so geht nahezu das gesamte Chlor in unterchlorige Säure über, und die damit im Gleichgewicht verbleibende Menge freien Chlors liegt unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit. Würden also Chlorid und unterchlorige Säure in der bei dieser Umsetzung entstehenden Konzentration, also zu je 0,078 Mol in 1 Liter, zusammentreffen, so müssen sie praktisch reaktionslos erscheinen, wie es auch der Fall ist. Sind aber ihre Konzentrationen wesentlich höher, so geben beide miteinander freies Chlor und Natronlauge. Letztere kann aber, wie wir noch sehen werden, nicht bestehen bleiben und muß zur Chloratbildung Anlaß geben, und tatsächlich geschieht dies auch.

Das Gleichgewicht (5) ist bedingt durch das Gegeneinanderwirken der freien Halogene und der unterhalogenigen Säuren. Die Potentiale der ersteren zeigen, wie wir sahen, erhebliche Unterschiede untereinander. Von den Potentialen sind diejenigen der unterchlorigen Säure schon eingehender erforscht[3]), die der unterbromigen und unterjodigen Säure aber noch nicht ermittelt; doch weiß man aus mannigfachen Erfahrungen der organischen Chemie, daß das Oxydationsvermögen der unterchlorig- und der unterbromigsauren Verbindungen etwa das gleiche ist. Daraus folgt, daß eine gegebene Konzentration unterbromiger Säure einer viel größeren Bromkonzentration das Gleichgewicht halten kann, als die gegenüber der äquivalenten Menge unterchloriger Säure beständige Chlormenge beträgt. Läßt man also, analog dem oben erörterten Versuche, wieder 0,078 Mol Br_2 und 0,078 Äquivalente $NaOH$ aufeinander wirken, so verschwindet jetzt keineswegs alles Brom, sondern nur ein Teil, und je 0,078 Mol $NaBr$ und $HOBr$ bleiben nicht wirkungslos nebeneinander, sondern geben freies Brom, und solches entsteht bzw. hinterbleibt auch noch bei viel kleineren Konzentrationen der reagierenden Stoffe[4]).

Je höher das Potential eines Halogens ist, auf eine um so geringere Hydroxylkonzentration vermag es offenbar noch zu wirken. Tatsächlich tritt das Chlor noch mit den Hydroxylionen des Wassers oder auch denen in schwach saurer Lösung in noch merklichem Grade in Wechselwirkung unter Bildung von unterchloriger Säure:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl \quad . \tag{6}$$

Man kann dieses Gleichgewicht dadurch studieren[5]), daß man Chlorwasser mit Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt, welcher Chlor sehr leicht, unterchlorige Säure aber nicht löst. Da man das Konzentrationsverhältnis ermitteln kann, in welchem reines Chlor sich zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff verteilt, so ergibt sich aus der vom letzteren dem Chlorwasser entzogenen Chlormenge diejenige, welche in diesem als freies Chlor vorhanden bleibt, und der Gesamtoxydationswert des mit CCl_4 behandelten Chlorwassers gibt die Summe der im Gleichgewicht vorhandenen Mengen Cl_2 und $HOCl$. Man findet so auch, daß die in irgend einer wässerigen Lösung eintretende „Hydrolyse" des in ihr gelösten freien Chlors gemäß Formel β stets um so geringer ist, je höher die im Wasser ursprünglich vorhandene $H^{\cdot}$- und Cl'-Konzentration ist. Aus dem Werte von K_1 bei 25° folgt, daß z. B. für neutrale $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung, in welcher $c_{Cl'} = 0{,}78$ sei, von den

[1]) R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektroch. 11, 293 (1905).
[2]) Vgl. F. Foerster und F. Jorre, Journ. f. prakt. Ch. 59, 87 u. ff. (1899).
[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 425 (1902); R. Luther, ebenda, 601 (1902); W. Nernst und J. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 48, 601 (1904); E. Abel, Theorie der Hypochlorite, Leipzig und Wien bei F. Deuticke (1904).
[4]) H. Kretzschmar, Zeitschr. Elektroch. 10, 798 (1904).
[5]) A. Jakowkin, a. a. O.

von ihr aufgenommenen 0,06 Mol Chlor 0,0055 Mol, d. h. etwa 9%, in $HOCl$ übergegangen sind, während in $^1/_1$-n-HCl, welche 0,06 Mol Chlor enthält, $c_{HOCl} = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$ ist, also nur etwa 0,06% des vorhandenen Chlors beträgt. Bei 0° sind in reinem Wasser von 0,054 Mol aufgenommenem Chlor schon 32,3% hydrolysiert, und dieser Anteil steigt noch sehr erheblich mit wachsender Temperatur, da mit dieser ja auch die OH'-Konzentration des Wassers zunimmt, und weil im Gleichgewicht (6) die Hydrolyse der endotherme Prozeß ist. Auch in einer reinen wässerigen Lösung von Brom dürfte nach manchen Anzeichen eine sehr geringe Hydrolyse anzunehmen sein, welche wohl auch beim Jod nicht ganz ausbleiben wird. Sobald aber eine merkliche Bromid- oder Jodidkonzentration vorliegt, dürfte die Hydrolyse auf verschwindend kleine Beträge herabgehen.

Die unterhalogenigen Säuren sind nun nicht nur Oxydationsmittel, sondern, wie ihr Name sagt, auch Säuren und gehen als solche unter der Einwirkung von Hydroxylionen, also von Alkalien, in ihre Salze, die Hypohalogenite, über. Die Stärke dieser Säuren ist aber nur eine sehr geringe, wie aus dem sehr niedrigen elektrischen Leitvermögen der unterchlorigen Säure[1]) folgt, sowie daraus, daß sie sogar durch Bikarbonate teilweise in Freiheit gesetzt werden. Die Neutralisation durch äquivalentes Alkali ist bei ihnen daher keine ganz vollständige, sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht:

$$XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O \quad . \tag{7}$$

Für dieses gilt:

$$\frac{c_{XOH} \cdot c_{OH'}}{c_{XO'}} = K_2 \quad . \tag{γ}$$

Sei K_3 die Dissoziationskonstante der Säure XOH, so ist für die elektrolytische Dissoziation $XOH \rightleftarrows XO' + H'$:

$$\frac{c_{XO'} \cdot c_{H'}}{c_{XOH}} = K_3 \quad .$$

Bezeichnet K_4 das konstante Produkt $c_{H'} \times c_{OH'}$ für das Wasser, so ergibt sich, daß $K_2 = \frac{K_4}{K_3}$ ist. Für $HOCl$ ist K_3 wahrscheinlich[2]) von der Größenordnung 10^{-7}.

Da nun im Gleichgewicht (5) stets OH' neben XOH verbleiben, wird sich auch Gleichgewicht (7) stets neben Gleichgewicht (5) einstellen, und die Einwirkung eines Halogens auf Alkali führt insgesamt zu den beiden gleichzeitig eintretenden Gleichgewichten:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \\ XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O \end{array} \right\} \quad . \tag{8}$$

Sie sind dadurch miteinander verknüpft, daß, wenn das Gleichgewicht erreicht ist, die Werte von $c_{OH'}$ wie von c_{XOH} in Formel (β) und (γ) gleich sind.

Wirkt 1 Mol eines Halogens auf 1 Äquivalent Alkali, so wird also schon eine kleine Menge Hypohalogenit entstehen, und immer mehr davon entsteht, wenn die Alkalimenge gesteigert wird. Wenn schließlich auf 1 Mol Halogen 2 Äquivalente Alkali kommen, könnte der Übergang des ersteren in Hypohalogenit nur dann ein praktisch vollständiger sein, wenn die Neigung des Hypohalogenits zur Hydrolyse, also dazu, in (7) den Vorgang von rechts nach links zu ergeben, verschwindend klein wäre. Denn dann wäre auch XOH und damit auch X_2 praktisch verbraucht. In jedem anderen Falle liefern 2 Äquivalente Alkali mit 1 Mol

[1]) A. Jakowkin a. a. O. 631.

[2]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 923 (1902), s. a. J. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 48, 610 (1904).

Halogen nicht allein Hypohalogenit, sondern auch unterhalogenige Säure, und bleiben gewisse Anteile des Halogens unverändert.

Der erstere Fall tritt ein bei der Einwirkung von 1 Mol Chlor auf 2 Äquivalente Alkali, da tatsächlich die Hydrolyse einer mäßig verdünnten Hypochloritlösung sich in engen Grenzen hält. Hier also darf man die früher allgemein gebrauchte Gleichung

$$(9) \qquad Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

zur Wiedergabe des Gesamtvorganges benutzen. Trotzdem wird sie, da sie über die Vorgänge bei beliebigen Mengenverhältnissen von Chlor und Alkali keine Auskunft gibt, zweckmäßig durch die Gleichungen (8) ersetzt.

Unbedingt muß dies aber geschehen für die Betrachtung der analogen Einwirkung von Brom und Jod auf 2 Äquivalente Alkali. Es ist ja eine durch viele Beispiele erhärtete Regel, daß in den Gruppen zusammengehöriger, säurebildender Elemente deren niedrigere Sauerstoffverbindungen um so schwächere Säuren sind, je höher das Atomgewicht der Elemente ist. Ist schon die unterchlorige Säure recht schwach, so ist die unterbromige Säure noch viel schwächer, und bei der unterjodigen Säure bestehen Zweifel, ob sie nicht unter Umständen auch als Basis wirken könnte. Bei den Salzen dieser Säuren ist also die Hydrolyse nicht mehr zu vernachlässigen.

In einer Hypobromitlösung, welche durch freies Alkali 0,001-normal ist, macht sich das Vorhandensein freier unterbromiger Säure sehr deutlich bemerkbar[1]), und diese muß also auch — und zwar gegenüber von ein wenig freiem Brom — vorhanden sein, wenn gerade 1 Mol Brom und 2 Äquivalente Alkali aufeinander wirken. Bringt man aber die gleiche Alkalimenge mit 1 Mol Jod zusammen, so verharren so erhebliche Mengen desselben in freiem Zustande, daß die Lösung intensiv braun gefärbt erscheint, da beträchtliche Mengen unterjodiger Säure neben freiem Alkali bestehen bleiben[2]). Soll also 1 Mol Brom oder Jod vollständig in Wechselwirkung mit Alkali treten, so bedarf es eines, zumal im letzteren Falle, nicht unerheblichen Überschusses an Alkali über 2 Äquivalente desselben.

Wie aber immer die Verhältnisse bei der Einwirkung von Halogenen auf Alkalien im einzelnen sich gestalten mögen, niemals entsteht dabei unmittelbar etwas anderes als unterhalogenige Säure bzw. Hypohalogenit. Die früher verbreitete Auffassung, daß unter Umständen dieser Vorgang auch unmittelbar zu Halogenaten führen könne, ist mit den bisher erkannten Tatsachen unvereinbar.

b) Entstehung der Halogenate.

Die Halogenate entstehen stets und ausschließlich aus zuvor gebildeten Hypohalogeniten. Der Weg hierzu ist im wesentlichen der, daß unterhalogenige Säuren auf ihre eigenen Salze einwirken und sie dabei in Halogenate überführen[3]):

$$(10) \qquad 2\,XOH + XO' \rightarrow XO_3' + 2\,X' + 2\,H^{\cdot} \quad .$$

Die hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt alsbald wieder unterhalogenige Säure in Freiheit:

$$(11) \qquad 2\,X' + 2\,H^{\cdot} + 2\,XO' \rightarrow 2\,XOH + 2\,X' \quad ,$$

so daß deren Konzentration (abgesehen von einer gewissen Erhöhung ihrer elektrolytischen Dissoziation während des Verschwindens ihres Salzes [vgl. S. 56]) während des ganzen Vorganges dieselbe bleibt.

[1]) H. Kretzschmar a. a. O. S. 794.

[2]) F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektroch. 9, 1 (1903).

[3]) F. Foerster und F. Jorre, Journ. f. prakt. Ch. 59, 53 (1899); J. Thomsen, ebenda S. 244; F. Foerster, ebenda 63, 141 (1901); H. Kretzschmar, Zeitschr. Elektroch. 10, 789 (1904); F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektroch. 9, 6 (1903).

Die viel gebrauchte Gleichung $3X_2 + 6MOH \rightarrow MO_3X + 5MX + 3H_2O$ gibt keinen Einzelvorgang wieder, sondern zeigt nur die stöchiometrischen Verhältnisse, in denen das Halogenat zu dem ursprünglich erforderlichen freien Halogen und zu dem aus diesem auf dem Wege zum Halogenat sich bildenden Halogenid steht.

Daß Gleichung (10) und (11) dem wahren Sachverhalt entsprechen, lehrt der Umstand, daß z. B. eine schwach alkalische Hypochloritlösung bzw. eine Lösung von unterchloriger Säure jede für sich recht beständig sind, eine Mischung beider aber alsbald Chlorat gibt. Ähnliches ist für Hypobromit festgestellt.

Die Geschwindigkeit des Vorganges (10) ist gegeben durch die Formel:

$$(\delta) \qquad -\frac{dx}{dt} = k\,(c_{XOH})^2 \cdot c_{XO'} \quad .$$

Da Vorgang (11) unmeßbar schnell verläuft, so muß, da dadurch c_{XOH} etwa denselben Wert behält, in der gleichen Mischung die Geschwindigkeit von (10) proportional der ersten Potenz der Hypohalogenitkonzentration sein, und für verschiedene Mischungen außerdem proportional dem Quadrat der Konzentration der unterhalogenigen Säure. Dies ist für die Chlorat- wie für die Bromatbildung nachgewiesen worden. Für erstere wurde $k_{25^0} = 0{,}0023$, für die Bromatbildung $= 0{,}25$, also etwa hundertmal so groß als für die Chloratbildung, gefunden.

Die gleichen Untersuchungen lassen sich für die Jodatbildung nicht durchführen, da unterjodige Säure nur in äußerster Verdünnung darstellbar ist und bei teilweiser Neutralisation momentan Jodat und freies Jod liefert. Hypojodite, in welche, nach dem Verhalten von Jod zu Alkali, eine gegebene Jodmenge nur bei Alkaliüberschuß glatt übergeht, verwandeln sich ziemlich schnell in Jodate, aber um so weniger rasch, je mehr freies Alkali zugegen ist. Da aber unterjodige Säure auch in dessen Gegenwart bestehen kann, aber um so weniger, je größer der Alkaliüberschuß ist, so darf man auch für die Jodatbildung als das Wahrscheinlichste annehmen, daß sie nach Gleichung (10) verläuft. In alkalischer Lösung ist die Konzentration der unterjodigen Säure gewiß eine äußerst kleine; da es aber sehr wahrscheinlich ist, daß k in ähnlichem Maße wie vom Chlor zum Brom auch vom Brom zum Jod weiter wächst, so kann die erhebliche Geschwindigkeit der Jodatbildung und die große Unbeständigkeit der Hypojodite nicht überraschen.

Wir sahen oben, daß, wenn auf 1 Mol Halogen zwischen 1 und 2 Äquivalente Alkali einwirken, stets in erheblichem Maße unterhalogenige Säure und Hypohalogenit nebeneinander auftreten und dabei mit gewissen Mengen des freien Halogens im Gleichgewicht stehen müssen. Die Gleichgewichte (8) sind also, wie sich nun ergibt, keine beständigen Systeme, sondern Gleichgewicht (7) muß aus ihnen verschwinden, indem Hypohalogenit in Halogenat übergeht, und zwar um so schneller je größer in ihnen c_{XOH} ist, und einen je höheren Wert die Geschwindigkeitskonstante k für das betreffende Halogen hat.

In ganz entsprechender Weise müssen sich die Dinge gestalten, wenn man zu 2 Äquivalenten Alkali mehr als 1 Mol freien Halogens allmählich hinzutreten läßt. Wir wollen dabei die Betrachtung auf Chlor und Brom beschränken, bei denen, wie ohne weiteres verständlich, das Hypohalogenit noch recht beständig ist, solange noch freies Alkali zugegen ist, während beim Jod, wie wir sahen, dies nicht mehr der Fall ist. Solange von jenen beiden Halogenen der Zusatz noch unter 1 Mol beträgt, entsteht nur Hypohalogenit[1]). Ist die Menge des zugetretenen Halogens gerade 1 Mol, so enthält die Lösung schon sehr kleine Mengen unterhalogeniger Säure neben Spuren von im Gleichgewicht (5) frei gebliebenem

[1]) An der Stelle, wo freies Halogen in das Alkali tritt, ist ersteres sehr leicht im Überschuß; man hat daher stets für rasche Erneuerung des Alkalis an der Eintrittsstelle des Halogens zu sorgen, um obige Forderung erfüllt zu sehen.

Halogen. Das System ist nunmehr beim Chlor ein nur sehr langsam, beim Brom aber ein schon schnell sich veränderndes. Die Geschwindigkeit aber, mit der diese Veränderungen sich vollziehen, wird stark erhöht, wenn der Halogenzusatz ein wenig weiter gesteigert wird. Denn mit der gegenüber dem Hypohalogenit vorhandenen, wenn auch geringen OH'-Konzentration kann das freie Halogen nicht existieren, es muß unter Verbrauch eines Teils dieser OH' unterhalogenige Säure bilden, und damit sind die Bedingungen für eine schnelle Halogenatbildung unter allen Umständen gegeben.

So ergibt sich die schon von GAY-LUSSAC[1]) gefundene und in ihrer großen Bedeutung für das Verständnis der Chloratbildung voll gewürdigte Tatsache, daß es zur Entstehung chlorsaurer Salze bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali eines Überschusses über $Cl_2 + 2\,MOH$ an ersterem bedarf, während ohne diesen nur Hypochlorit entsteht. Daß gegen einen kleinen Bromüberschuß Hypobromit ganz besonders empfindlich ist, ergibt sich ohne weiteres aus dem oben Gesagten.

Endlich treten die Gleichgewichte (8) wieder ein, wenn man unterhalogenige Säure und neutrales Halogenid aufeinander wirken läßt. Da das bei der Gleichgewichtseinstellung $XOH + X' \rightarrow OH' + X_2$ entstehende Alkali alsbald Hypohalogenit bilden muß, und dieses unter dem Einfluß des Überschusses an XOH Halogenat gibt, so folgt, daß die unterhalogenigen Säuren, zumal diejenigen des Chlors und Broms, bei der Einwirkung auf ihre Halogenide äquivalente Mengen freien Halogens und Halogenats liefern müssen. Damit wird der längst bekannte, vorher so rätselhafte, der Gleichung

$$6\,XOH + X' \rightarrow XO_3 + 6\,X' + 3\,H_2O \tag{12}$$

entsprechende Vorgang[2]) verständlich, und man übersieht, daß er beim Brom schneller und bei noch viel geringeren Konzentrationen von XOH bzw. X' sich vollziehen muß als beim Chlor. Andererseits lehrt das Eintreten dieses Vorganges im Sinne obigen Gedankenganges auch umgekehrt das vorübergehende Auftreten freien Alkalis bei der Einwirkung unterhalogeniger Säure auf Halogenid.

Da in stärker alkalischer Lösung die Hydrolyse des Hypochlorits und Hypobromits jedenfalls nur sehr geringfügig ist, so sollten diese Salze bei größerem Alkaliüberschuß vollkommen beständig sein. Das trifft nun aber nicht ganz streng zu: es findet auch jetzt, wenn auch mit großer Langsamkeit im Vergleich zu Vorgang (10), Halogenatbildung statt und zwar mit zunehmender Alkalität etwas schneller. Es muß also dieser Übergang noch auf einem zweiten Wege möglich sein. Näheres über denselben ist noch nicht bekannt; man darf vielleicht vorläufig einen Verlauf des Vorganges nach

$$3\,XOM \rightarrow XO_3M + 2\,XM \tag{13}$$

annehmen. Seine Geschwindigkeit ist eine so geringe, daß er nur bei höherer Temperatur für die Chlorat- oder Bromatbildung eine, und zwar auch dann nur untergeordnete, Bedeutung haben kann. Da er aber stets unter gleichzeitiger, geringer Sauerstoffentwicklung sich abspielt:

$$2\,XOM \rightarrow 2\,XM + O_2 \quad , \tag{14}$$

so empfiehlt schon GAY-LUSSAC die Anwendung heißer Alkalilauge bei der Chloratdarstellung zu vermeiden, also das gerade Gegenteil von dem auch jetzt noch von manchen Lehrbüchern kolportierten Verfahren.

Nach dem Gesagten ist für das chemische Verhalten einer Hypohalogenitlösung ihr Gehalt an Alkali oder Säure ausschlaggebend. Deren unmittelbare

[1]) Lieb. Ann. 43, 153.

[2]) Journ. f. prakt. Ch. 59, 85—86; v. TIESENHOLT, Journ. f. prakt. Ch. 65, 512 (1901); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 125 (1902); H. KRETZSCHMAR, ebenda 10, 800 (1904).

analytische Bestimmung ist aber wegen der geringen Stärke der unterhalogenigen Säure und deren zerstörendem Einfluß auf Indikatoren unmöglich. Die Alkalität oder Acidität einer Hypohalogenitlösung aber kann man leicht und genau ermitteln[1]), wenn man den Hypohalogenitsauerstoff durch Eintragen der zu titrierenden Probe in vorher neutralisierte, etwa dreiprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört:

(15) $$XOM + H_2O_2 \rightarrow XM + H_2O + O_2 \quad .$$

Dabei bleibt freies Alkali unverändert übrig, unterhalogenige Säure aber geht in die leicht zu titrierende Halogenwasserstoffsäure über:

(15a) $$XOH + H_2O_2 \rightarrow XH + H_2O + O_2 \quad .$$

3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen.

a) Mitwirkung der Hydroxylionen.

Bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen besteht, wie wir sahen, nach dem Anodenpotential der primäre Anodenvorgang in der Abscheidung freien Halogens. Nur das Fluor kann aus wässeriger Lösung nicht elektrolytisch abgeschieden werden, da es, anodisch in Freiheit gesetzt, sofort unter Sauerstoff- und Ozonentwicklung das Wasser zersetzen müßte. Während andererseits Jod und Brom in neutraler oder saurer Halogenidlösung nicht merklich mit den Hydroxylen des Wassers reagieren, muß das an der Anode abgeschiedene Chlor in wässeriger Lösung alsbald und in nicht zu vernachlässigendem Umfange in die Gleichgewichte treten:

(8a) $$\left\{ \begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array} \right\}$$

Ob die in diesen auftretenden Mengen von $HOCl$ und ClO' etwa neben dem Chlor durch primäre Anodenvorgänge wie:

(16) $$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl$$

(17) $$Cl' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O$$

entstehen, oder schneller als hierdurch rein chemisch durch die Wirkung des Chlors auf das Wasser sich bilden, ist schwer zu entscheiden. Von Wichtigkeit ist aber vor allem, daß die Gleichgewichte (8a) an einer Chlor entwickelnden Anode stets in dem durch die hier herrschende Cl'- und OH'-Konzentration bedingten Umfange sich einstellen.

Die primären Anodenvorgänge können nun entweder dauernd unbeeinflußt oder beeinflußt durch die Kathodenvorgänge sich abspielen. Ein solcher Einfluß ist dadurch möglich, daß an der Kathode bei der Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden Hydroxyde entstehen. Tritt er ein, so bildet sich durch die Wechselwirkung von kathodischem Hydroxyd und anodischem Halogen Hypohalogenit bzw. Halogenat; bleibt jener Einfluß aber aus, so liefert der Strom an der Anode wesentlich freies Halogen. Letzteres erfolgt also, wenn an der Kathode das dem Halogenion in der Lösung gegenüberstehende Kation in den Elementarzustand übergeführt wird, also z. B. bei der Elektrolyse der Halogenwasserstoffsäuren oder von Schwermetallhalogeniden, z. B. Nickelchlorid, Zinkbromid, oder endlich auch bei der Elektrolyse der Alkali- oder Erdalkalihalogenide, wenn für vollständige Fernhaltung des kathodischen Hydroxyds aus der Anodennähe Sorge getragen wird.

[1]) F. Foerster und F. Jorre, Zeitschr. anorg. Ch. 23, 181 (1899).

Diese Verhältnisse gestalten sich sehr einfach; gewisse Besonderheiten ergeben sich bei ihnen nur dadurch, daß auch hier bei verdünnteren Chlorid- oder Salzsäure-Lösungen die mit dem freien Halogen unter dem Einfluß des Wassers im Gleichgewicht stehenden unterchlorigsauren Verbindungen etwas Chloratsauerstoff als Nebenprodukt bilden können. Hiervon wird bei der näheren Erörterung der Chloridelektrolyse die Rede sein.

b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden.

Wird eine neutrale Alkalihalogenidlösung in solcher Weise elektrolysiert, daß der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff keinerlei Hindernis findet, das zugleich mit ihm entstehende Alkali im Elektrolyten zu verteilen, wenn also z. B. Kathode und Anode unmittelbar einander gegenüber in den Elektrolyten tauchen, so liefert die Kathode genau 2 Äquivalentgewichte Alkali zur Wechselwirkung mit 1 Molekel anodisch frei gewordenen Halogens. Dadurch entsteht im Elektrolyten Hypohalogenit bzw. unterhalogenige Säure und zwar treten diese untereinander in die Gleichgewichte (8) ein. Da aber die zur Reaktion erforderlichen Stoffe räumlich getrennt auftreten, müssen auch an verschiedenen Stellen des Elektrolyten verschiedene Gleichgewichte sich ausbilden. Dicht an der Anode wird noch freies Halogen und in der Anodennähe auch noch in erheblichem Maße freie unterhalogenige Säure neben Hypohalogenit vorhanden sein, nahe an der Kathode aber freies Alkali neben Hypohalogenit.

Damit ist aber in der Anodennähe die Möglichkeit der rein chemischen, oder wie man es gewöhnlich bei der Elektrolyse bezeichnet, der sekundären Halogenatbildung gegeben.

Wo diese so leicht und rasch wie bei den Jodverbindungen eintritt, wird sie auch bei der Elektrolyse alsbald vonstatten gehen, und nur geringe Mengen von unterjodigsauren Verbindungen bleiben im Gleichgewichte mit freiem Jod und Alkali im Elektrolyten und zeigen den Weg an, auf welchem das alsbald reichlich entstehende Jodat sich bildet.

Bei der beschränkten Geschwindigkeit aber, mit welcher die Bromat- und zumal die Chloratbildung vor sich geht, müssen bei der Bromid- und Chloridelektrolyse wachsende Mengen Hypohalogenit im Elektrolyten bleiben. Tritt im Beginn der Elektrolyse beim Chlorid unmittelbar an der Anode das frei gewordene Halogen in geringem Umfange mit $HClO$ und ClO' in das Gleichgewicht, so treten im Verlauf der Elektrolyse hier diese Körper immer reichlicher auf, und auch beim Bromid erscheinen $HBrO$ und BrO' allmählich an der Anode, wenn das Hypohalogenit im Elektrolyten sich anreichert. Es kann also nicht ausbleiben, daß während der Elektrolyse stets die Anionen XO' bis an die Anode vordringen. Da sie aber OH' mit sich im Gleichgewicht führen, so muß, je mehr sie an die Anode gelangen, um so mehr von der durch eine bestimmte Strommenge freigemachten Halogenmenge zur Bildung von unterhalogeniger Säure alsbald verbraucht werden.

Da nun das Anodenpotential durch die unmittelbar an der Anode herrschende Konzentration des freien Halogens mit bestimmt wird, so muß es bei konstanter Stromstärke eine kleine Verringerung erfahren in dem Maße wie die Hypohalogenitkonzentration im Elektrolyten zunimmt. Die Erfüllung dieser Forderung der Theorie kann, nach dem oben Gesagten, nur an platinierter Anode erwartet werden. Tatsächlich ist eine geringe depolarisierende Wirkung der Hypobromitbildung auf das Potential einer platinierten Anode auch festgestellt, wie es z. B. die ganz schwache Senkung der in Fig. 83 auf eine platinierte Anode bezüglichen Kurve zeigt, während bei der Chloridelektrolyse diese Wirkung so gering ist, daß sie bisher nicht festzustellen war. Die geringere Hydrolyse des Hypochlorits läßt

ja auch eine schwächer depolarisierende Wirkung als diejenige des Hypobromits erwarten.

Reichert sich Hypochlorit oder Hypobromit im Elektrolyten immer mehr an, so müßte, weil durch das freie Halogen und die unterhalogenige Säure von der Anode her dauernd Anlaß zur Halogenatbildung gegeben ist, schließlich deren Geschwindigkeit so weit wachsen, daß das Hypohalogenit in dem Maße, wie es entsteht, sekundär in Halogenat übergeht. Es entsteht nun die Frage, ob in Wirklichkeit stets dieser Punkt erreicht wird, oder ob etwa durch die Elektrolyse selbst neue Möglichkeiten für den Übergang der Hypohalogenite in Halogenate geschaffen werden. Man muß hierzu das Verhalten der Hypohalogenite bei der Elektrolyse erforschen.

c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterchlorigen Säure.

Eine Hypojoditlösung ist viel zu unbeständig, um eine Untersuchung ihres Verhaltens bei der Elektrolyse zu erlauben. Die große Geschwindigkeit, mit welcher sie von selbst Jodat bildet, macht es unwahrscheinlich, daß eine wesentliche unmittelbare Mitwirkung der Elektrolyse bei diesem Vorgange stattfindet.

Eine (fast bromidfreie, durch freies Alkali $^1/_1$-normale, nach ihrem O-Gehalt 0,37-normale) Hypobromitlösung[1]) gibt, in einer als Diaphragma dienenden, die Anode enthaltenden Tonzelle elektrolysiert, Sauerstoff, von dem aber ein erheblicher Teil (etwa $^1/_2$ bzw. $^2/_3$) an platinierter bzw. glatter Anode zur Oxydation des Hypobromits zu Bromat verbraucht wird. Die dabei verschwindenden Mengen von Hypobromit und von anodischem Sauerstoffgas sowie die entstehenden Bromatmengen stehen in dem durch die Gleichung

$$BrO' + 2O \rightarrow BrO_3' \tag{18}$$

verlangten Mengenverhältnis. Es wird also BrO', sofern dieses Ion, wie hier in der alkalischen Lösung, an eine Sauerstoff entwickelnde Anode gelangt, durch primäre elektrolytische Oxydation in BrO_3' verwandelt.

Wenn bei der Elektrolyse einer neutralen Bromidlösung wegen der erheblichen Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung eine beliebige Steigerung des Hypobromitgehaltes der Lösung nicht erreicht werden kann, so kann man dazu also auch durch einen Alkalizusatz zum Elektrolyten nicht gelangen, da dann die primäre Oxydation das Hypobromit beseitigen muß.

Eine alkalische Hypochloritlösung[2]) zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten an der Anode, zu dessen Feststellung die Anodenlösung durch ein Diaphragma von der Kathode zu trennen ist. Es entwickelt sich bei Benutzung einer glatten Platinanode Sauerstoff, wenngleich nicht in der der Strommenge entsprechenden Menge, es verschwindet Hypochlorit, und es entsteht Chlorat. Aber die Menge des letzteren ist im Verhältnis zum verbrauchten Hypochlorit viel zu klein, als daß seine Entstehung auf eine primäre Oxydation wie $ClO' + 2O \rightarrow ClO_3'$ zurückgeführt werden könnte. Aufschluß über den Vorgang aber gibt die Tatsache, daß neben dem Chlorat an der Anode aus dem Hypochlorit stets erhebliche Mengen von Chlorid entstehen, daß also hier zugleich ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt sich bilden. Daraus folgt, daß bei der Hypochloritelektrolyse die Chloratbildung analog wie auf rein chemischem Wege verläuft. Zur Deutung dieser Erscheinung gelangt man durch die Vorstellung, daß die ClO' an der Anode zur Entladung kommen und im entladenen Zustande, ähnlich wie man es gewöhnlich für entladene Anionen von Sauerstoff-

[1]) H. Kretzschmar, Zeitschr. Elektroch. 10, 808 (1904).
[2]) F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 8, 665 (1902).

salzen annimmt, Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzen und dabei zugleich in das stabilere System übergehen:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H' + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O \quad . \tag{19}$$

Ein Teil der an der Anode hierbei entstehenden Cl' wird alsbald neben ClO' entladen und gibt mit dem vorhandenen Alkali wiederum Hypochlorit, wodurch der Sauerstoffverlust und der stets bei dieser Elektrolyse eintretende, erhebliche Alkaliverbrauch ihre Erklärung finden.

In ganz entsprechender Weise verhält sich auch freie unterchlorige Säure, wenn sie — zwecks Erzielung eines gut leitenden Elektrolyten bei Gegenwart von Phosphorsäure — elektrolysiert wird. Es entsteht Chlorsäure, und es entweichen Sauerstoff und Chlor. Die Mengen von Chlor und Chlorsäure stehen unter sich und zu den verschwundenen Mengen unterchloriger Säure in den der Gleichung (19) entsprechenden Verhältnissen, wenn man annimmt, daß alle danach entstehenden Cl' alsbald zu freiem Chlor entladen werden. Man bezeichnet den durch Gleichung (19) wiedergegebenen Vorgang als den der anodischen Chloratbildung.

Ob daneben unter Umständen auch Chloratbildung durch primäre Oxydation erfolgt, ist ebenso eine offene Frage, wie die, ob nicht auch anodische Bromatbildung erfolgen kann. In jedem Falle dürfte es sich nur um einen Nebenvorgang handeln.

In der anodischen Chloratbildung haben wir einen Vorgang, welcher neben der Chlorentladung, wie man sieht, stattfindet, und deshalb das Anwachsen des Hypochlorits bei der Chloridelektrolyse beschränkt, welches, wenn es allein durch die verhältnismäßig langsame chemische Chloratbildung weiter umgewandelt würde, hierbei recht reichlich entstehen müßte.

d) Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Elektrolyse von Alkalihalogenidlösungen gibt somit das anodisch primär entstehende Halogen im Elektrolyten zunächst stets Hypohalogenit. Dies kann sich dabei aber nur in beschränktem Maße ansammeln und geht während des Stromdurchganges bald und auf verschiedenen Wegen in Halogenat über. Die Halogenate können weiterhin vom Strome zu Perhalogenaten oxydiert werden (vgl. Kap. 15, 2, d); aber dieser Anodenvorgang findet nur in sehr geringem Umfange oder gar nicht statt, solange noch größere Mengen von Halogenid anwesend sind. Unter dieser Voraussetzung sind die Halogenate die Hauptprodukte der Elektrolyse der Alkalihalogenide, wofern nicht anodische und kathodische Produkte voneinander getrennt gehalten werden.

Der Weg, auf welchem Halogenate elektrolytisch entstehen, ist durchaus analog dem, auf welchem sie sich rein chemisch bilden, also derjenige durch die Hypohalogenite. Denn bei der chemischen Einwirkung von Halogenen auf Alkali ist, wie schon betont, die Hypohalogenitbildung die erste, unter dem geringsten Austritt an freier Energie entstehende Reaktionsstufe. Diese geht dann, wiederum von selbst, unter weiterem Verlust an freier Energie auf die nächste Stufe, diejenige des Halogenates herab. Die unterste Stufe in der Reaktionsfolge ist Halogenid und freier Sauerstoff, wie sie z. B. beim Erhitzen von Halogenat von selbst sich bilden.

Man könnte nun meinen, daß, wenn die Elektrolyse Halogenide in deren Sauerstoffverbindungen verwandelt, es möglich sei, daß diese durch unmittelbare Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Halogenide entstehen, wie es für die Hypochlorite Gleichung (16) und (17) schon andeuteten, und wie es für die Halogenate im Sinne der Gleichung

$$X' + 6\,OH' + 6\oplus \rightarrow XO_3' + 3\,H_2O \tag{20}$$

denkbar wäre. Es würde dann von außen theoretisch kein höherer Energiebetrag zuzuführen sein, als erforderlich ist, um aus dem gegebenen, zweckmäßig alkalischen Elektrolyten, Sauerstoff zunächst abzuscheiden und ihn dann auf das Energieniveau des Sauerstoffs in der betreffenden Halogensauerstoffverbindung zu heben. Dann müßte die Entstehung der Halogenate das niedrigste und die der Hypohalogenite ein höheres Anodenpotential beanspruchen, welches aber immer noch unter dem zur Abscheidung des freien Halogens notwendigen Potential liegen müßte[1]). Eine derartige Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen; tatsächlich tritt sie aber, soweit wir wissen, ebensowenig ein, als es bisher gelungen ist, durch rein chemische Oxydationsmittel Halogenide zu Halogensauerstoffsalzen zu oxydieren. Man wird sich vorstellen müssen, daß solcher unmittelbaren Oxydation der Halogenionen sehr große Reaktionswiderstände entgegenstehen, daß also diese Vorgänge nur so langsam vor sich gehen, daß bei der Elektrolyse an der Anode sofort das zur Durchführung des beliebig schnell verlaufenden Vorganges der Halogenentladung erforderliche Potential erreicht wird. Deshalb ist tatsächlich die Stufenfolge der Reaktionsabschnitte: Halogen, Hypohalogenit, Halogenat gerade die umgekehrte gegen diejenige, welche nach obiger Überlegung zu erwarten wäre. Es darf daher auch nicht wundernehmen, wenn die oben für die elektrolytische Entstehung von Halogensauerstoffverbindungen angegebenen, aus sehr vielen Tatsachen gefolgerten Wege meist als beträchtliche Umwege erscheinen, und wenn man fast stets auf Grund der beobachteten Tatsachen Vorgänge als wirksam annimmt, bei denen ein Teil des zunächst zur Halogenbildung verbrauchten Halogenides wieder zurückgebildet wird.

Es muß als eine in ihrer Begründung freilich noch nicht durchsichtige Tatsache hingenommen werden, daß auch bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen zunächst die auch zu deren rein chemischer Darstellung erforderlichen Stoffe, Alkali und freies Halogen, vom Strome geliefert werden müssen. Der große Vorteil der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen liegt also nicht in einer Energieersparnis gegenüber der rein chemischen Bildungsweise, sondern vielmehr in der großen Bequemlichkeit, mit welcher man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien im richtigen Mengenverhältnis aus den in der Natur vorkommenden Halogenverbindungen, den Halogeniden, erzeugt. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist der, daß die bei den Vorgängen, welche zu den Halogensauerstoffverbindungen führen, stets abfallenden Halogenide bei der Elektrolyse alsbald neues Ausgangsmaterial bilden. Man kann daher durch den Strom eine gegebene Halogenidmenge sehr weitgehend in Halogenat verwandeln. Aus diesem Grunde bietet die Elektrolyse den weitaus besten Weg zur Herstellung der Halogenate.

e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen.

Diese großen Vorteile der Elektrolyse erschienen in der ersten Zeit, als man dieses Gebiet bearbeitete, durch die starke Reduzierbarkeit der meisten Halogensauerstoffverbindungen an der Kathode in hohem Grade beeinträchtigt.

---

[1]) Die für die unmittelbare anodische Oxydation der Chloride zu Chlorat oder Hypochlorit theoretisch erforderlichen Zersetzungsspannungen sind aus dem elektromotorischen Verhalten des Chlorat- bzw. des Hypochloritsauerstoffs berechnet worden, und für $^1/_1$-normale $NaCl$-Lösung zu

1,43 Volt für die Chloratbildung

und

1,71 Volt für die Hypochloritbildung

ermittelt worden, während die gleiche Chloridlösung zur Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode und Chlorgas an der Anode der Theorie nach mindestens 1,8 Volt gebraucht. Vgl. R. Luther, Zeitschr. Elektroch. 8, 601 (1902), J. Sand, Zeitschr. phys. Ch. 50, 465 (1904), E. Abel, Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge, Halle bei W. Knapp, 1905

Bei der Chloridelektrolyse wird das Hypochlorit mit großer Leichtigkeit wieder reduziert, während das Chlorat, außer an Eisenkathoden, an denen es sehr leicht wieder Chlorid liefert (vgl. S. 308), in neutraler bzw. alkalischer Lösung der Reduktion widersteht. Wenn man auch durch Anwendung möglichst hoher kathodischer Stromdichten die Reduktion des Hypochlorits einschränken kann, so sind doch kathodische Stromverluste von 25 bis 30 Prozent bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen auch auf diesem Wege nicht zu vermeiden[1]), welche, da sie sich auf das Ausgangsmaterial für das Chlorat erstrecken, auch dieses mit verhältnismäßig geringer Stromausbeute zu gewinnen erlauben.

Noch größer erweist sich der Einfluß der Reduktion bei der Bromid- und Jodidelektrolyse, da hier auch Bromat und Jodat an allen Kathodenmaterialien leicht elektrolytisch reduziert werden. In dem Maße, als in der Lösung die Halogensauerstoffsalze sich anreichern, steigt an der Kathode der für ihre Reduktion zu Halogenid verbrauchte Stromanteil. Schießlich gelangt man zu einem stationären Zustande, in welchem an der Kathode genau so viel Halogensauerstoff wieder beseitigt wird, wie durch das an der Anode abgeschiedene Halogen erzeugt wird, in welchem also die Stromausbeute Null herrscht[2]).

Alle diese Schwierigkeiten waren mit einem Schlage beseitigt, als E. MÜLLER im Chromatzusatz (s. S. 316) zum Elektrolyten das Mittel fand, die kathodische Reduktion aller durch die anodischen Vorgänge erzeugten Halogensauerstoffverbindungen praktisch auszuschließen. Dadurch war einerseits zuerst die Möglichkeit gegeben, die anodischen Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse ohne Störungen durch die kathodischen Erscheinungen theoretisch kennen zu lernen, andererseits die großen Vorteile der Elektrolyse für die Darstellung der Halogenate uneingeschränkt auszunutzen.

B) Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Darstellung von Fluor.[3])

Daß Fluor aus der wässerigen Lösung von Fluoriden elektrolytisch nicht dargestellt werden kann, weil statt seiner seine Umsetzungsprodukte mit dem Wasser entstehen, also Sauerstoff und Ozon, wurde schon (S. 354) hervorgehoben. Doch gelang MOISSAN im Jahre 1886 die Abscheidung des bis dahin nicht isolierten elementaren Fluors durch Elektrolyse vollkommen wasserfreier Flußsäure, in welcher als Leitsalz saures Fluorkalium gelöst war. Wenngleich es sich hierbei nicht um Elektrolyse wässeriger Lösungen handelt, sei das Verfahren doch wegen seiner hohen Bedeutung hier geschildert.

Das Ausgangsmaterial ist ganz trockenes saures Fluorkalium $KHFl_2$. Durch Destillation in einem Platinapparat wird daraus wasserfreie Flußsäure dargestellt. Von dieser schon bei 19° siedenden, stark wasseranziehenden und daher vorsichtig zu handhabenden Flüssigkeit werden als Lösungsmittel 200 ccm benutzt und 60 g $KHFl_2$ darin gelöst. Die Elektrolyse geschieht in einem etwa 300 ccm fassenden U-Rohr aus Kupfer[4]) (Fig. 84), welches sich unter dem Einfluß des freien Fluors mit einer ganz dichten und festhaftenden Schicht von Fluorkupfer überzieht und dadurch unangreifbar wird, während Platingefäße nicht völlig widerstandsfähig sind. Als Elektroden dienen Platiniridiumbleche, welche zu nach vorn

[1]) Vgl. E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 47 u. ff. (1899).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901).
[3]) H. MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von TH. ZETTEL, Berlin (1900) bei M. KRAYN.
[4]) Compt. rend. 128, 1543 (1899).

geöffneten Zylindern aufgerollt sind. Ihre Zuleitungen sind in die zum Verschluß der Rohrenden dienenden Verschraubungen durch Pfropfen aus Flußspat eingepaßt, welche wiederum mit dünnem Platinblech umwickelt sind. Der Elektrolyt ist noch ziemlich schlecht leitend, zumal er wegen der leichten Verdampfung des Fluorwasserstoffs bei niederer Temperatur gehalten werden muß, was MOISSAN durch ein Bad von flüssigem Chlormethyl (Sdp. $-23{,}7^0$) erreicht. Man braucht daher etwa 50 Volt, um 15 Ampere durch die Flüssigkeit zu leiten. Das aus dem Anodenschenkel entweichende Fluor tritt zunächst durch ein mittels Alkohol und fester Kohlensäure gekühltes Platingefäß, in welchem der größte Teil des mitgerissenen Fluorwasserstoffs niedergeschlagen wird, und wird von den letzten Spuren desselben durch Überleiten über $NaFl$ befreit. Hierauf kann man das schwach hellgrüne Fluorgas ohne Bedenken in ganz trockenen Glasgefäßen aufsammeln.

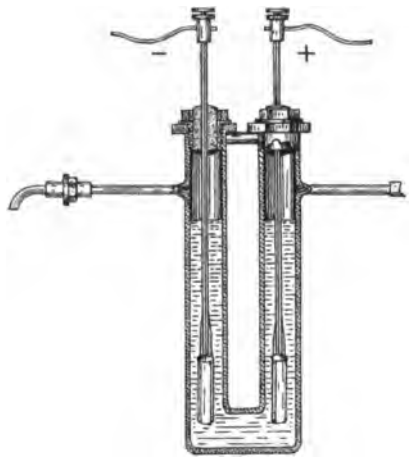


Fig. 84.

2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten und Chloraten.

a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat.[1])

α) Bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung, in welcher die Elektroden ohne Diaphragma einander gegenüberhängen, und welche zum Ausschluß aller Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 ccm erhalten hat, besteht nach der allgemeinen Theorie der Halogenidelektrolyse die Wirkung des Stromes darin, daß das an der Anode durch den Vorgang

$$2\,Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2 \tag{21}$$

zunächst frei werdende, im Beginn der Elektrolyse auch in geringem Grade entweichende, Chlor mit dem von dem kathodischen Wasserstoff im Elektrolyten herumgewirbelten Alkali Hypochlorit gibt, und daß in der Anodennähe dauernd ein Überschuß an unterchloriger Säure bzw. von ein wenig Chlor, an der Kathode von freiem Alkali im Elektrolyten besteht. Die in einer dicht an der Anode entnommenen Flüssigkeitsprobe nachweisbare Konzentration der freien unterchlorigen Säure ist aber stets gering, so daß bei der verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung das Hypochlorit sich stark anreichern müßte, ehe eine erhebliche sekundäre Chloratbildung stattfinden könnte.

[1]) J. FOGH, Dissert. Jena, Druck bei TEUBNER in Dresden (1889); F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 1, 354 und 474 (1894) 5, 1 (1898); F. HABER und S. GRINBERG, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 198 und 329 (1898); F. FOERSTER und H. BISCHOFF, Zeitschr. Elektroch. 4, 464 (1898); H. WOHLWILL, Zeitschr. Elektroch. 5, 52 (1898); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und 33 (1899); Zeitschr. Elektroch. 6, 11 (1899); R. LORENZ und H. WEHRLIN, Zeitschr. Elektroch. 6, 389, 408, 419, 437, 445, 461 (1899); A. BROCHET, Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) 23, 196, Compt. rend. 130, 134 und 718 (1900); F. FOERSTER und E. MÜLLER, Zeitschr. Elektroch. 8, 8 und 515 (1902); 9, 171 und 195 (1903). Zusammenstellungen der zeitlichen Entwicklung der Theorie der Chloridelektrolyse s. Zeitschr. anorg. Ch. 22, 1 und Zeitschr. Elektroch. 9, 171; vgl. ferner die wertvolle Zusammenstellung des ganzen Gebietes in: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil; bei W. KNAPP (1905).

Wir sahen nun aber oben, daß sowohl das Hypochlorit in alkalischer Lösung als auch die freie unterchlorige Säure durch die Elektrolyse selbst verändert werden, und dabei der anodischen Chloratbildung unterliegen.

Ob und wann dieser Vorgang bei der Elektrolyse bestimmter Chloridlösungen eintritt, kann entschieden werden, wenn man die Zersetzungsspannung des Hypochlorits und damit das Anodenpotential kennt, bei welchem in einer bestimmten Hypochloritlösung die zur anodischen Chloratbildung führende Elektrolyse des Hypochlorits einsetzt. Fig. 85 zeigt die Stromanodenpotentialkurven[1]), welche mit einer aus glattem Platin bestehenden Spitzenanode in schwach alkalischer $^1/_1$-*n*-*NaOCl* und $^1/_1$-*n*-*NaCl*-Lösung erhalten wurden. Man sieht, bei gleicher Konzentration der Anionen in der Lösung unterliegt Hypochlorit viel leichter als Chlorid der Elektrolyse. Da nun das zur Elektrolyse irgend einer Hypochloritlösung erforderliche Anodenpotential um so höher liegen muß, je geringer in ihr

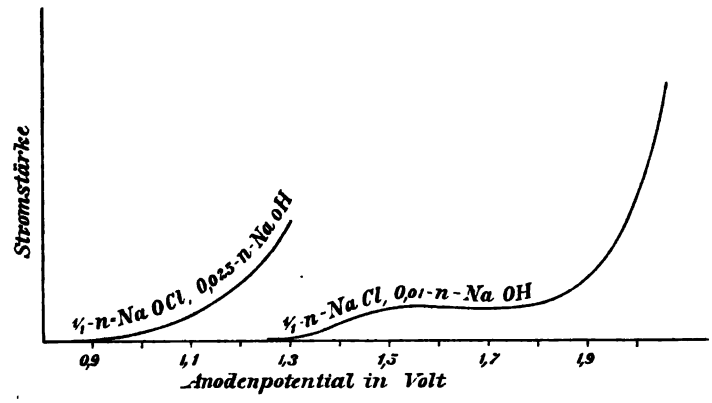


Fig. 85.

die ClO'-Konzentration ist, so wird offenbar eine sehr geringe ClO'-Konzentration an einer chlorentwickelnden Anode erforderlich sein, damit auch diese Anionen an der Elektrolyse teilnehmen, damit anodische Chloratbildung (S. 357) eintritt. Diese erfolgt im Sinne von Gleichung (19) unter anodischer Sauerstoffentwicklung:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O \quad . \tag{19}$$

Ist die Anode eine platinierte, an welcher die theoretisch durchsichtigsten Verhältnisse herrschen, so findet zu Beginn der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung tatsächlich keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung statt. In den jetzt an der Anode herrschenden Gleichgewichten

$$\left\{\begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array}\right\} \tag{8a}$$

ist die ClO'-Konzentration so außerordentlich klein, daß sie bei dem durch die Chlorentladung, gegebenen Anodenpotential noch nicht mit entladen werden kann. Im Fortgang der Elektrolyse wird nun immer weiter Hypochlorit im Elektrolyten gebildet, und immer mehr ClO' dringt gegen die Anode vor. Zunächst wird es unter dem Einfluß des freien Chlors noch so gut wie gänzlich in unterchlorige Säure übergehen, aber schließlich reicht dessen Menge dazu nicht mehr ganz hin, und es gelangt die bei dem herrschenden Anodenpotential zur Entladung eben erforderliche kleine ClO'-Konzentration an die Anode.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 634 (1902).

Konzentration von *NaCl*	Temperatur	D_A in Amp qcm.	Konstante Menge Hypochloritsauerstoff g in 100 ccm	
			Anode platiniert	Anode glatt
4,8-*n*	13°	0,017	0,61	0,34
		0,17	0,89	0,68
	50°	0,017	0,31	0,17
		0,17	0,64	0,42
1,7-*n*	13°	0,017	0,48	0,28
		0,17	0,65	0,47
	50°	0,017	0,23	0,15
		0,17	0,40	0,35

Hohe Chloridkonzentration, hohe Stromdichte und niedere Temperatur sind also außer der schon erörterten Platinierung der Anode für eine möglichst weitgehende Anreicherung an Hypochlorit günstig. Der höchste Betrag der Hypochloritkonzentration, welcher auf elektrolytischem Wege bisher erreicht wurde, ist 1,05 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm[1]), während es gelang[2]), 0,87 g desselben in 100 ccm noch mit einer Stromausbeute von 87 % darzustellen.

Die Gründe für die erwähnten Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die Hypochloritkonzentration sind leicht zu verstehen: Je höher die Chloridkonzentration ist, um so niedriger wird das Anodenpotential liegen, um so höherer *ClO'*-Konzentration bedarf es zur Entladung dieser Anionen an der Anode, um so mehr Hypochlorit muß dazu im Elektrolyten vorrätig sein. Bei gesteigerter Stromdichte steigt auch das Anodenpotential, es braucht also zur anodischen Chloratbildung eine geringere *ClO'*-Konzentration dauernd an der Anode zu bestehen. Da aber zugleich das freie Chlor dann besonders schnell von der Anode dem Elektrolyten zuströmt und dadurch das Andringen von *ClO'* an die Anode erschwert, muß im Elektrolyten von diesem ein größerer Vorrat sich ansammeln, damit daraus die erforderliche *ClO'*-Menge bis an die Anode vordringen kann. Der letztere Einfluß überwiegt tatsächlich, aber das Gegenspiel beider hier wirkenden Einflüsse macht die Wirkung auch einer sehr erheblichen Änderung der Stromdichte nicht sehr beträchtlich. Wird die Temperatur erhöht, so wächst, da die Hydrolyse des Chlors mit der Temperatur ansteigt, die schon von Anfang an an der Anode vorhandene *ClO'*-Konzentration, und es bedarf daher einer geringeren Ergänzung derselben bis auf den zur reichlichen anodischen Chloratbildung erforderlichen Betrag.

β) Wichtige Änderungen erfährt nun die Alkalichloridelektrolyse, wenn man sie, statt in neutraler, in angesäuerter Lösung vornimmt.

Gibt man der Chloridlösung von vornherein einen erheblichen Gehalt an Wasserstoffionen, also an freier Salzsäure, so wird an der Kathode Wasserstoff entladen, ohne eine erhöhte Konzentration von *OH'* zu hinterlassen. Das zugleich an der Anode entwickelte Chlor findet daher kein *OH'*, von welchem es im Elektrolyten zurückgehalten würde, es entweicht auch, d. h. der Strom entfernt die Elemente der Salzsäure aus dem Elektrolyten. Sind aber nur noch sehr wenig Wasserstoffionen übrig, oder von vornherein dem Elektrolyten hinzugefügt, so genügen diese nicht zur Bestreitung der kathodischen Wasserstoffentwicklung, zu dieser müssen *H'* des Wassers hinzugezogen werden, und dann verläuft sie bald wie in anfangs neutraler Lösung, während die Säure im Elektrolyten einen Teil des kathodischen Alkalis neutralisiert. Von diesem aber bleibt noch genug übrig, um das gleichzeitig entstandene Chlor zu binden. Da aber weniger als 2 Äquivalente Alkali auf 2 Mol freien Chlors kommen, muß unterchlorige Säure im Elektrolyten frei bleiben (S. 349); ein erhebliches Entweichen

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 524 (1902).
[2]) Ebenda 8, 10 (1902).

von Chlor tritt nicht mehr ein. Der Unterschied gegenüber ganz neutraler Lösung besteht also darin, daß jetzt nicht nur unmittelbar an der Anode freie unterchlorige Säure vorhanden ist, sondern auch im größten Teil des Elektrolyten, und daß damit der sekundären Chloratbildung in erheblichem Umfange Gelegenheit gegeben ist, sich zu betätigen. Diese übernimmt also jetzt einen Teil der sonst der anodischen Chloratbildung zugefallenen Aufgabe. Dadurch vermindert sich, und zwar um so stärker, je günstiger das Verhältnis der unterchlorigen Säure zum Hypochlorit für schnelle sekundäre Chloratbildung ist (vgl. Formel δ, S. 352), die Hypochloritkonzentration und zugleich die anodische Sauerstoffentwicklung im Vergleich zu den in neutraler Lösung erreichten Beträgen. Eine Ansäuerung verbessert also, da die sekundäre Chloratbildung ohne Stromverluste durch Sauerstoffentwicklung verläuft, die Stromausbeute an Chlorat. Da an glatter Anode selbst bei sehr geringer Hypochloritkonzentration nach Fig. 86 eine Sauerstoffentwicklung von 5 bis 10 % stattfindet, so wird hier günstigstenfalls die anodische Stromausbeute 95 bis 90 % betragen. An platinierten Anoden aber beläuft sich selbst bei schon recht beträchtlicher Hypochloritkonzentration die anodische Sauerstoffentwicklung auf nur etwa 1 %. Erfahrungsgemäß gelingt es hier, durch die sekundäre Chloratbildung das Hypochlorit auf den dieser geringen Sauerstoffentwicklung entsprechenden Werten zu halten; es tritt dann so gut wie keine anodische Chloratbildung mehr ein, sondern die Chloratbildung erfolgt fast ganz sekundär. Die Elektrolyse der Chloralkalien liefert jetzt mit etwa 99 % Stromausbeute Chlorat.

Die erforderliche schwache Ansäuerung kann man einer Chloridlösung z. B. durch Bikarbonat[1]), Flußsäure[2]) oder durch Zusatz von Bichromat statt Monochromat geben. Am sichersten beherrscht man aber die Verhältnisse, wenn man, nachdem der Strom schon eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, dem anfangs neutralen Elektrolyten so viel konzentrierte Salzsäure zusetzt, daß $^1/_2$ bis $^1/_3$ seines Hypochlorits in unterchlorige Säure übergeht. Das ist der Weg, um die von der Theorie erwarteten günstigen Stromausbeuten dauernd zu erzielen[3]).

Hervorzuheben ist auch, daß bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumsalzen in neutralen Alkalichloridlösungen an der Kathode Kalk oder Magnesia ausfällt, und daß diese Alkalientziehung einer Ansäuerung gleichkommt, daß also diese Stoffe der Stromausbeute an Chlorat günstig, der Gewinnung einer möglichst hohen Hypochloritkonzentration aber ungünstig sind[4]).

γ) Ein sehr eigenartiges Gepräge nimmt, wie zuerst F. Oettel[5]) bei seinen für die Chloridelektrolyse grundlegenden Arbeiten feststellte, der Verlauf der Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung an. Fügt man nämlich einer Chloridlösung von vornherein allmählich immer größere Mengen freien Alkalihydrats hinzu, so wird dadurch die maximale Hypochloritkonzentration immer weiter herabgesetzt und der Zeitpunkt, an welchem der stationäre Zustand eintritt, also Hypochloritkonzentration und anodische Sauerstoffentwicklung konstant werden, stellt sich immer früher ein. Ist schließlich eine starke Alkalichloridlösung durch freies Alkali etwa 0,4 bis 0,5-normal, so sind die im Elektrolyten noch auftretenden Beträge an Hypochloritsauerstoff auf wenige Milligramm herabgegangen, und der Zeitpunkt des Eintritts des stationären Zustandes liegt so nahe beim Beginn der Elektrolyse, daß diese fast von Anfang an eine konstante[6]) Sauerstoffentwicklung und so gut wie ausschließlich Chlorat liefert.

Eine weitere Steigerung der Alkalität vermindert die geringe Hypochloritkonzentration noch langsam weiter und veranlaßt daneben eine allmähliche

---

[1]) D. R. P. 83536 (1894) und 89844 (1896).
[2]) D. R. P. 153859 (1902) und Zeitschr. Elektroch 10, 781 (1900).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).
[4]) Zeitschr. anorg. Ch. 22, 57 u. ff. (1899).
[5]) Zeitschr. Elektroch. 1, 474 (1894).
[6]) Ebenda 9, 204 (1903).

Erhöhung der anodischen Sauerstoffentwicklung und demgemäß eine Verminderung der Stromausbeute an Chlorat. Der Verlauf der Erscheinungen wird durch die nebenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 87) erläutert; sie zeigt die in 200 ccm einer chromatfreien 40 g $NaCl$ enthaltenden Lösung bei 6 bis 8° und mit 4 Ampere (D_A = 0,04 Amp/qcm) in 1 Stunde entstehenden Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff bei verschiedenen Alkaligehalten des Elektrolyten[1]).

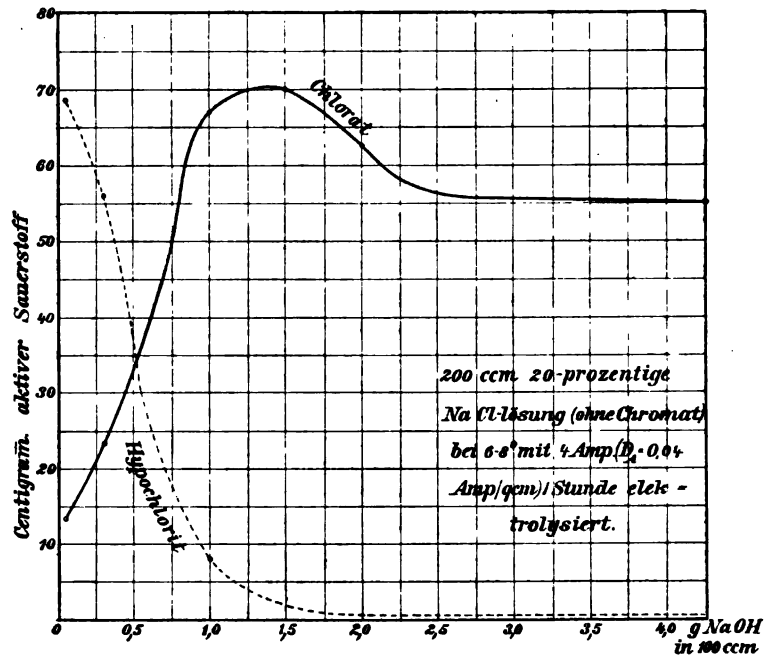


Fig. 87.

Die Deutung dieser Erscheinungen wird man darin suchen, daß offenbar schon ein kleiner, ursprünglich im Elektrolyten vorhandener Alkaligehalt in der Anodennähe die Gleichgewichte (8a), in denen sich die unterchlorigsauren Verbindungen befinden, zuungunsten der $HOCl$ und zugunsten der ClO' verschieben, und für die Anlieferung der zur anodischen Chloratbildung erforderlichen ClO' nach der Anode im gleichen Sinne wirken muß, wie eine Anreicherung von Hypochlorit im Elektrolyten. Diese kann daher mehr und mehr unterbleiben, eine je größere OH'-Konzentration der Elektrolyt von vornherein besitzt, ohne daß die in neutraler Lösung eintretenden anodischen Vorgänge in ihrem Verlaufe eine anderweitige Änderung erführen, als daß die im stationären Zustand erforderliche ClO'-Konzentration früher an der Anode vorhanden ist und damit der stationäre Zustand selbst früher eintritt als dort. Schließlich kann es durch immer weitere Steigerung der Alkalität dahin kommen, daß eine bestimmte, vom Strome abgeschiedene Menge Chlor alsbald an der Anode genügend OH' findet, um hier nahezu vollständig in ClO' überzugehen, welche dann im nächsten Augenblick unter Chloratbildung entladen werden müssen. Dann werden es nur noch die sehr kleinen, mit den ClO' im Gleichgewicht befindlichen Mengen $HOCl$ und Cl_2 sein, welche in den Elektrolyten dringen. Das hier etwa sich ansammelnde Hypochlorit aber kann jetzt ungehindert seine Anionen zur Anode entsenden, wo sie alsbald entladen werden, eine nennenswerte Anreicherung des Hypochlorits kann nicht mehr stattfinden.

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 22, 72 (1899).

Eine über den gedachten Punkt noch hinausgehende Alkalität führt mehr OH' an die Anode, als zur Umsetzung mit Chlor und zur Neutralisation der bei der anodischen Chloratbildung entstehenden H' erforderlich ist; es werden dann neben Cl' und ClO' an der Anode immer mehr OH' entladen zu Sauerstoff, wodurch die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff immer weiter unter 66,7 % herabgehen muß.

Diese Auffassung könnte insofern Bedenken erregen, als die Frage entsteht, ob wirklich in stärker alkalischer Lösung Cl' zu freiem Chlor entladen werden könne, da ja aus $^1/_1$-normaler Alkalilösung an glattem Platin bei $-0{,}86$ Volt, an platiniertem schon bei $-0{,}66$ Volt anodische Sauerstoffentwicklung beginnt, während das Chlorpotential gegen $^1/_1$-n-$NaCl$ um 0,5 bzw. 0,7 Volt höher liegt. In der Tat gibt auch z. B. eine Stromdichte $D_A = 0{,}017$ Amp/qcm an frisch platinierter Anode in $^1/_1$-n-alkalischer 3,6-n-$NaCl$-Lösung zunächst nur Sauerstoff[1]), und ähnliches tritt an solcher Anode auch in $^1/_1$-n-alkalischer Hypochloritlösung auf[2]). Von den hier in Rede stehenden Anodenvorgängen erfordert also tatsächlich die Sauerstoffentwicklung aus alkalischer Lösung für ihren Beginn das niedrigste Anodenpotential. Wir wissen aber schon (S. 185), wie stark die elektrolytische Sauerstoffentwicklung von selbst während ihres Verlaufes das zu ihrer Durchführung erforderliche Anodenpotential steigert. Erst dadurch gelangt dieses auf die zur ClO'- bzw. Cl'-Entladung erforderlichen Beträge.

Die Wirkung dieser Potentialsteigerung zeigen folgende, bei verschiedenen, längere Zeit an einer platinierten Anode von 14 qcm konstant gehaltenen Potentialen durchgeführte Elektrolysen einer $^1/_1$-n-alkalischen 3,6-n-$NaCl$-Lösung[3]):

Anodenpotential in Volt	Stromstärke in Ampere	Versuchsdauer in Std.	% Stromausbeute an gesamtem aktivem Sauerstoff	% Stromausbeute an Hypochloritsauerstoff	% Stromausbeute an Chloratsauerstoff
$-0{,}81$	sehr klein	22	—	0,0	—
$-0{,}93$ bis 0,99	0,016	22	—	0,9	—
$-1{,}02$ bis 1,23	0,28 bis 0,14	21	3,2	2,6	0,6
$-1{,}308$ bis 1,312	0,5 bis 0,4	6	16,4	8,2	8,2

Die Stromdichte beim letzten Versuch betrug etwa 0,03 Amp/qcm. Bei $D_A = 0{,}067$ Amp/qcm wurde eine Stromausbeute von 30 % erhalten und jetzt überwiegt im erzeugten aktiven Sauerstoff der Chloratsauerstoff bedeutend.

Bei tief unter dem Chlorpotential (welches gegen 3,6-n-$NaCl$ etwa $-1{,}35$ Volt beträgt) liegenden Anodenpotentialen entsteht also kaum oder gar nicht aktiver Sauerstoff im Elektrolyten. Man muß dem Chlorpotential schon auf einige Centivolt nahekommen, damit eine etwas größere Stromausbeute an aktivem Sauerstoff sich ergibt. Daß dies überhaupt noch unter dem Chlorpotential der Fall ist, darf nicht als im Widerspruch zu der Annahme aufgefaßt werden, daß auch hier der primäre Vorgang die Chlorentladung ist. Diese kann ja, wie wir oben sahen, auch unter dem der Sättigung der Anodenlösung mit freiem Chlor entsprechenden Chlorpotential stattfinden und führt dann zu geringeren Konzentrationen an freiem Chlor dicht an der Anode. Die hier vorhandenen OH' müssen ja depolarisierend auf die Chlorentladung einwirken und von einer in Freiheit gesetzten Chlormenge nur kleine Anteile im freien Zustande bestehen lassen. Je höher das Anodenpotential steigt, eine um so höhere Konzentration des freien Chlors an der Anode entspricht ihm, um so mehr Cl' müssen entladen werden, damit dadurch an der Anode die OH' so weit verbraucht werden,

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 203 (1903).
[2]) Ebenda 8, 670 (1902).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 9, 201 (1903).

wie es dieser Konzentration des freien Chlors entspricht. In alkalischer Chloridlösung kann daher mit steigendem Anodenpotential auch unter dem Chlorpotential mit immer größeren Stromanteilen Chlorentladung stattfinden.

Die obigen Versuche zeigen weiter, daß in je geringerem Maße die Chlorentladung an den Entladungsvorgängen teilnimmt, eine um so geringere Rolle in den entstandenen Chlorsauerstoffverbindungen das Chlorat spielt. Da bei äquivalenter Konzentration von ClO' und Cl' (vgl. Fig. 85) das zur Entladung der ersteren Anionen, also zur anodischen Chloratbildung, erforderliche Potential niedriger ist als das zur Entladung von Cl', so ergibt sich, daß je tiefer das Anodenpotential unter dem Chlorpotential liegt, um so höher die zur anodischen Chloratbildung erforderliche ClO'-Konzentration an der Anode sein muß. Da nun aber bei tieferen Anodenpotentialen gerade die zur ClO'-Bildung zunächst erforderliche Chlorentladung immer schwächer ist, reicht das entstehende ClO' immer weniger zur Entladung aus und kann daher gerade bei niederen Potentialen am wenigsten zur Chloratbildung dienen.

Würde aber, was man anfangs vielfach erörtert hat, das Chlorat in alkalischer Lösung unmittelbar aus Cl' und OH' entstehen, so wäre es, wie oben (S. 358) dargelegt, wahrscheinlich, daß die Chloratbildung um so mehr überwiegen müßte, je niedriger das Anodenpotential ist.

An glatten Platinanoden wird auch in stärker alkalischer Lösung das zur Chlorentladung erforderliche Potential schon sehr bald zu Beginn der Elektrolyse erreicht, da an solchen Anoden die Sauerstoffentwicklung, welche ja zunächst einsetzen muß, das Anodenpotential sehr schnell und sehr stark in die Höhe treibt. An einer glatten Platinanode liegt in der Tat das Anodenpotential in $^1/_1$-n-alkalischer Chloridlösung bei dem gleichen Werte wie in der gleichen aber neutralen Chloridlösung bei derselben Stromdichte [1]). Es besteht also hier durchaus die Möglichkeit der Chlorentladung und der sofortigen Weiterentladung der entstandenen ClO'-Ionen. Die Dinge liegen hier ganz ähnlich, wie sie oben (S. 312) für die Nitrobenzolreduktion dargelegt wurden. Das hier zunächst entstehende Nitrosobenzol muß, weil es leichter reduzierbar ist als Nitrobenzol, bei dem durch dessen Reduktion bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden. Ebenso müssen bei dem durch die Chlorentladung gegebenen Potential die leichter entladbaren ClO'-Ionen, wenn sie an der Anode vorliegen, sofort weiter der Einwirkung des Stromes unterliegen, und zwar um so vollständiger, je höher das Anodenpotential liegt. Da dieses an glatter Anode sehr viel höher liegt als an platinierter Anode, bleibt an solcher unter gleichen Bedingungen eine höhere Hypochloritkonzentration im Elektrolyten bestehen als an jener. In 200 ccm einer $^1/_1$-n-alkalischen 3,6-n-$NaCl$-Lösung wurde bei 17° gefunden [2]):

Anode	Stromstärke in Amp.	D_A in Amp/qcm	Versuchsdauer in Std.	Sauerstoffentwicklung in %	Chloratsauerstoff in g	Hypochloritsauerstoff in g
platiniert	2,0	0,067	$7^1/_4$	70	1,136	0,087
glatt	2,0	0,067	$6^1/_4$	58	1,639	0,0012
glatt	0,5	0,017	24	58	1,586	0,0032

Die Erscheinungen treten also ganz so ein, wie es der Vorstellung entspricht, daß auch in stärker alkalischer Lösung dieselben Anodenvorgänge wie in neutraler Lösung bei der Chloridelektrolyse sich abspielen. Ein wichtiger Unterschied beider Fälle besteht aber darin, daß die zur Chloratbildung erforderliche ClO'-Konzentration in neutraler Lösung aus dem Elektrolyten heraus an die Anode

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 424 (1900).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 9, 203 und 204 (1903).

dringt, in alkalischer Lösung aber an der Anode nur durch eine Änderung der Anode selbst und die dadurch bedingte Potentiallage geschaffen werden kann. Diese große Verschiedenheit der Wege, auf denen das zur Chloratbildung dienende Material, die Anionen ClO', an die Anode gelangt, bringt es mit sich, daß die Wirkung der äußeren Versuchsbedingungen auf die Chloratbildung in neutraler und alkalischer Lösung eine sehr verschiedenartige sein kann. Daß die Steigerung der Stromdichte, welche dort die Hypochloritkonzentration erhöht, sie in starker alkalischer Lösung vermindert, zeigen schon die zuletzt angeführten Versuchsergebnisse. Noch stärker tritt der Unterschied bezüglich des Einflusses der Temperatursteigerung hervor. Diese vermindert ja in neutraler Lösung die maximale Hypochloritkonzentration (S. 364). Das Potential einer sauerstoffentwickelnden Platinanode wird bei gesteigerter Temperatur aber stark herabgedrückt, es muß also gleichzeitig die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in stärker alkalischer Chloridlösung abnehmen, und es müssen immer größere Mengen Hypochlorit in der

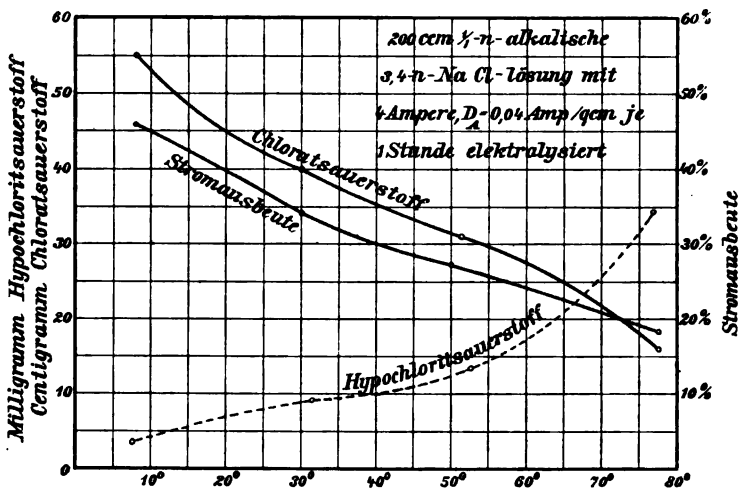


Fig. 88.

Lösung verbleiben. Diesen Tatbestand zeigen die Kurven in Fig. 88 [1]), welche die bei verschiedenen Temperaturen nach je einstündiger Elektrolyse von 200 ccm einer $^1/_1$-n-alkalischen 3,4-n-$NaCl$-Lösung mit 4 Ampere ($D_A = 0{,}04$ Amp/qcm) erhaltenen Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff angeben, und zwar die ersteren in Milligramm, die letzteren in Centigramm, und außerdem die Stromausbeuten.

δ) Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse an Kohlenanoden [2]); während alle voraufgehend erörterten Erscheinungen an Platinelektroden beobachtet sind. Der wichtigste Unterschied der Kohlenelektroden von den Platinelektroden besteht darin, daß jene stets porös, diese aber massiv sind. Während also die Elektrolyse an diesen stattfindet, und man bei ihnen stets in der Lage ist, durch geeignete Rührvorrichtungen allzu weitgehende Verarmungen an den abzuscheidenden Ionen zu verhindern, findet hier die Elektrolyse auch reichlich in den Kohlen statt. Der in diesen befindliche Elektrolyt aber verarmt sehr bald an Chlorid und kann diese nur durch zuwandernde oder zudiffundierende Cl', also nur langsam, ergänzen. Bei Benutzung von Kohlenanoden werden es also stets sehr viel verdünntere Chloridlösungen als der angewandte Elektrolyt sein, welche

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 22, 73 (1899).
[2]) L. Sprösser, Zeitschr. Elektroch. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

der Elektrolyse tatsächlich unterliegen. Werden nun z. B. anfangs 0,5-*n*-*NaCl*-Lösungen an glatten Platinanoden elektrolysiert, so steigt, wie zu erwarten, die Sauerstoffentwicklung sehr schnell auf etwa 33,3% an. Auch hier bleibt sie bei diesem Werte zunächst konstant. Wird aber das Chlorid immer weitergehend in der Lösung verbraucht, so steigt der zur Sauerstoffentwicklung benutzte Anteil der Stromarbeit allmählich über 33,3% hinaus. Sehr wahrscheinlich sind es jetzt Hydroxylionen des Wassers, welche neben Cl' und ClO' entladen werden. Man kann das daraus schließen, daß bei sehr geringer Chloridkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur, wo ja die Dissoziation des Wassers an Umfang zunimmt, die anodische Sauerstoffentwicklung, zumal an glatten Anoden, schneller und erheblicher über den Betrag von 33,3% hinausgeht als bei gewöhnlicher Temperatur [1]).

An einer Kohlenanode wird also auch die Elektrolyse einer starken Chloridlösung so verlaufen, daß schon sehr bald die Sauerstoffentwicklung einen erheblichen Umfang annimmt und früher konstant wird als für die gleiche Lösung an einer Platinelektrode. Dementsprechend beginnt auch die Chloratbildung dort eher als hier, das Hypochlorit kann also bei Benutzung einer Kohlenanode nicht so weit und mit so guter Ausbeute wie bei der Elektrolyse mit einer Platinelektrode sich in der Lösung anreichern. Die nebenstehende Fig. 89 gibt einen Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffentwicklung an Kohle und glattem Platin, bei der Elektrolyse von 250 ccm einer 20 g *KCl* in 100 ccm enthaltenden, neutralen, chromathaltigen Lösung mit 2 Amp., $D_A = 0{,}043$ Amp/qcm am Platin, 0,033 Amp/qcm an der Kohle. Am Platin stieg dabei die Hypochloritkonzentration auf 0,42 g, an der Kohle aber nur auf 0,2 g. Bei höherer Temperatur steigt auch an Kohlen, ganz wie bei der Elektrolyse sehr verdünnter Chloridlösungen am Platin, die anodische Sauerstoffentwicklung erheblich über $^1/_3$ der Stromarbeit hinaus.

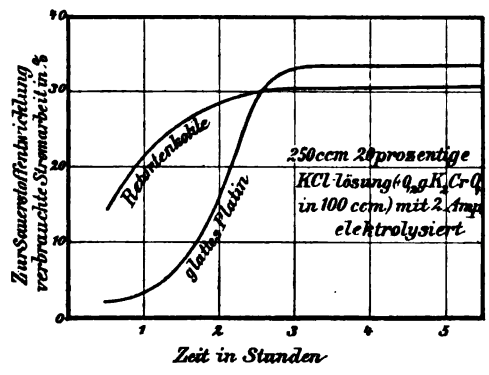


Fig. 89.

Der somit bei der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden reichlich frei werdende Sauerstoff entweicht nun nicht vollständig als solcher, sondern greift die Kohlen lebhaft an, indem er sie wesentlich zu Kohlensäure, daneben aber auch zu anderen Oxydationsprodukten verbrennt. Die entstehende Kohlensäure entweicht bei der ohne Diaphragma ausgeführten Chloridelektrolyse zum kleineren Teil, meist geht sie unter Bikarbonatbildung in den Elektrolyten, säuert diesen an und veranlaßt also Verminderung seines Hypochloritgehaltes.

Bei dem Angriff der Anodenkohlen durch elektrolytischen Sauerstoff findet, wie früher (S. 228) dargetan wurde, neben der chemischen Verbrennung auch eine mechanische Zerstörung statt. Diese bleibt auch bei der Chloridelektrolyse nicht aus und kann manchmal bei sehr ungleichförmigen, zumal sehr weichen Kohlen einen viel stärkeren Gewichtsverlust der Anoden durch abfallende Teilchen herbeiführen, als es der auf dem chemischen Angriff des Sauerstoffs beruhende ist.

Da das Chlor die Kohlenanoden nicht merklich angreift [2]), so erfolgt ihr Angriff bei der Chloridelektrolyse wesentlich nur insofern, als an den Anoden Sauerstoff-

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 197 (1903). Bei 50° und $D_A = 0.017$ Amp/qcm beträgt die Sauerstoffentwicklung etwa 50%, wenn der Elektrolyt in bezug auf Chlorid auf 0,1 - *n* herabgegangen ist.

[2]) Im Großbetriebe treten, wenn man freies Chlor an Anoden aus amorpher Kohle entwickelt, in ihm Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorkohlenstoff, Hexachlorbenzol und ähnliche Verbindungen spurenweise auf und können durch Kondensation gewonnen werden.

entwicklung stattfindet. Diese hängt aber bei gegebenem Elektrolyten vor allem von dem Grade und der Art der Porosität der Kohlen ab. Ist die Porosität einer Kohle eine geringere, so wird eine gegebene Stromdichte leicht nicht genug des dann besonders langsam eindiffundierenden Chlorids in den Poren finden, der Strom wird dann auch zum Teil bis in die äußere Oberfläche der Kohle vordringen, und die Elektrolyse wird mehr oder weniger von dem Innern der Kohle an ihre Oberfläche verlegt. Je mehr dies aber der Fall ist, um so mehr werden sich die Erscheinungen denen nähern, die an einer Platinanode eintreten würden, um so mehr wird der stets von der Kohle dem Elektrolyten erteilte Bikarbonatgehalt auch die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode herabdrücken. Bei starker Porosität der Kohle aber wird der in den Poren dem anlangenden Strom zunächst sich bietende Elektrolyt für den Bedarf des Stromes ausreichen. Da aber hier eine sehr verdünnte Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt, so wird leicht neben den wenigen Cl' auch HCO_3' des Bikarbonats oder OH' des Wassers mitentladen. Die anodische Sauerstoffentwicklung wird viel größer als im erst gedachten Falle. Man übersieht übrigens, daß man durch hinreichende Steigerung der Stromdichte das Verhalten einer sehr porösen Kohle demjenigen einer weniger porösen nähern kann.

Auch bei gleichem Grade der Porosität können ähnliche Unterschiede im Verhalten von Kohlenanoden bei wechselnder Form der Poren eintreten, indem zahlreiche feinere Poren offenbar günstiger wirken als weniger aber größere und leicht zugängliche Poren.

Diese Umstände bedingen nun nicht allein den Verlauf der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden, sondern auch deren Haltbarkeit im Gebrauch. Wie wir noch sehen werden, benutzt man zurzeit allgemein Kohlenanoden in der Technik besonders bei den zur Darstellung von Chlor betriebenen elektrolytischen Verfahren. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Verhalten der Kohlen bei dieser Arbeitsweise dem bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma völlig parallel läuft. Diese gestattet nun auch ein sehr einfaches Verfahren, um verschiedene Anodenkohlen nach ihrer Haltbarkeit bei der Chloridelektrolyse zahlenmäßig miteinander zu vergleichen.

Zu diesem Behufe elektrolysiert man mit einer Anode aus der zu untersuchenden Kohle eine neutrale, mit Chromat versetzte Chlornatriumlösung, zweckmäßig bei 60^0 in einem verschlossenen, das Auffangen der vom Strome entwickelten Gase gestattenden Gefäße. Gleichzeitig befinden sich ein Knallgas- und ein Kupfer-Coulometer im Stromkreis. Durch zeitweisen Vergleich der aus ersterem und aus der Chloridlösung entweichenden Gase ermittelt man in verschiedenen Stadien der Elektrolyse die Stromausbeute (S. 42) und bestimmt deren mittleren Wert während der über mehrere Stunden auszudehnenden Elektrolysendauer. Am Schluß bestimmt man die in der Lösung vorhandene Menge an aktivem Sauerstoff und findet durch deren Vergleich mit der im Kupfer-Coulometer niedergeschlagenen Kupfermenge die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff. An Platinanoden müssen die auf beiden Wegen ermittelten Stromausbeuten die gleichen sein. An Kohlenanoden aber tritt zwischen beiden eine Differenz auf, welche daher rührt, daß hier ein Teil des an der Anode nicht zur Entwicklung von Sauerstoffgas verbrauchten Stromes nicht aktiven Sauerstoff liefert, sondern die Anode verbrennt. Diese Differenz wird also die auf die Zerstörung der Anode aufgewandte Stromarbeit ergeben und ein Maß der Haltbarkeit der betreffenden Kohle bei der Chloridelektrolyse sein. Wenn man 250 ccm einer Lösung, welche 50 g reines $NaCl$ und 0,5 g K_2CrO_4 enthalten, 6 Stunden mit 2,1 Ampere und jedesmal einer $7{,}0 \times 4{,}5$ qcm großen, zwei gleichen Kathoden gegenüberstehenden Kohlenanode bei 60^0 elektrolysiert, so gewinnt man nach diesem Verfahren einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Angreifbarkeit der als Anode benutzten Kohlenart bei der Chloridelektrolyse. In der folgen-

den Übersicht sind die in solcher Weise für eine Reihe sehr verschiedener technisch gebrauchter Anodenkohlen gefundenen Ergebnisse zusammengestellt; außerdem sind die Kohlen durch ihre Porosität und ihren Aschengehalt gekennzeichnet.

Bezeichnung der Kohle	Porenvolumen in % des Gesamtvolumens	Aschengehalt	% Anteil der anodischen Stromarbeit benutzt zur		Nach Behandlung mit 370 Amp/Std. bei der Elektrolyse 60° heißer Chloridlösungen war der Gewichtsverlust	
			Erzeugung von aktivem Sauerstoff	Zerstörung der Anodenkohlen	durch Oxydation	durch Abfall
1. Acheson-Graphit .	22,9	0,8	69	7,5	—	—
2. Künstlicher Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3 g	3,7 g
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4 g	3,4 g
5. Künstliche Kohle, weich, dicht . . .	22,2	1,8	61	20	—	—
6. Künstliche Kohle, sehr feinkörnig, hart	21,1	2,3	56	27	13,0 g	10,6 g
7. Künstliche Kohle, äußerst hart . . .	—	6,1	45	31	—	—
8. Künstliche Kohle, sehr hart	22,5	1,1	46	37	16,0 g	5,0 g
9. Künstliche Kohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1 g	32,5 g

Von allen hier angeführten Kohlen erscheint also der Acheson-Graphit für die Chloridelektrolyse am besten geeignet[1]). Andererseits zeigt sich, wie schon begründet wurde, die Angreifbarkeit der Kohlen nicht parallel dem Gesamtbetrage der Porosität, und man sieht ferner, daß an vielen Kohlen bei der Elektrolyse einer starken Chloridlösung bei 60° mehr als die Hälfte des Stromes zur Entwicklung gasförmigen bzw. die Kohlen verbrennenden Sauerstoffs verbraucht wurde. Hierzu ist eine sehr bedeutende Verdünnung der in den Poren zur Elektrolyse gelangenden Chloridlösung erforderlich.

Wenn oben gesagt wurde, daß Kohlen an sich so gut wie ganz unangreifbar seien durch Chlor, so bedarf das einer Einschränkung für solche Kohlen, welche durch ungenügendes Brennen noch reichlichere Mengen Bitumen, also auch von Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Aus derartigen Kohlen entstehen unter der Wirkung des Chlors chlorierte Produkte, im Sinne der allgemeinen Gleichung:

(22) $$C_n H_m + Cl_2 \rightarrow C_n H_{(m-1)} Cl + HCl \ .$$

Da hierbei auf 2 Äquivalente Chlor, welche verschwinden, 1 Äquivalent Salzsäure entsteht, muß bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma bei Benutzung solcher bituminösen Kohlen der Elektrolyt alkalisch werden. Dadurch kann man leicht das Vorhandensein solcher Kohlen ermitteln. Ganz das gleiche Verhalten müssen natürlich auch Kohlen zeigen, denen man ihre Porosität durch Tränken mit Paraffin, Wachs und ähnlichem zu nehmen gesucht hat, was oft geschieht.

[1]) Zeitschr. Elektroch. 9, 286 (1903).

b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten).[1])

Die Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen zu Hypochloriten zu gelangen, benutzt man schon seit längerer Zeit technisch mit Rücksicht auf die altbewährten bleichenden Eigenschaften der Hypochlorite. Vor den auf rein chemischem Wege mittels Natronhydrat und Chlor oder durch Auflösen von Chlorkalk dargestellten Bleichlaugen haben die aus neutralen Alkalichloridlösungen elektrolytisch gewonnenen Hypochloritlösungen den Vorzug, daß sie keinen Alkaliüberschuß enthalten, während in jenen, sei es der Haltbarkeit des Eau de Javelle wegen, sei es aus dem Chlorkalk herstammend, freies Alkali zugegen ist. Dieses greift aber stets die Faser an. Hierzu kommt, daß beim Bleichen mit Chlorkalk häufig organische Kalkverbindungen sich in der Faser niederschlagen und durch nachträgliche Behandlung mit verdünnter Säure entfernt werden müssen, wodurch ebenfalls die Faser etwas in ihrer Festigkeit vermindert wird. Für feinere Bleicherei wird daher die elektrolytische Bleichlauge der Chlorkalkbleichlauge vorgezogen, obwohl sie nicht billiger ist als diese.

Ein Nachteil der elektrolytischen Darstellung der Hypochlorite liegt darin, daß diese dabei nicht in beliebiger, sondern nur in beschränkter Konzentration und unter Aufbietung eines großen Salzüberschusses dargestellt werden können, und daß gerade die höchsten noch erreichbaren Konzentrationen nur mit erheblichen Stromverlusten und unter besonderen Bedingungen, wie bei sehr tiefer Temperatur oder an platinierten Anoden, erreicht werden können, d. h. unter Bedingungen, deren Innehaltung die Fabrikation erheblich verteuern müßten, wenn sie technisch zur Anwendung käme.

Die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen aus Alkalichloridlösungen kann daher einerseits sehr großen Tagesbedürfnissen an Hypochlorit kaum genügen. Andererseits kann sie da nicht angewendet werden, wo hohe Hypochloritgehalte, etwa von 50 bis 80 g bleichendem Chlor im Liter verlangt werden. Dieses Bedürfnis kann z. B. dort eintreten, wo Bleichlaugen unmittelbar dem Holländer der Papierfabriken zugeführt und trotz der hier eintretenden starken Verdünnung der ganzen Lauge einen beträchtlichen Bleichwert erteilen sollen. In solchen Fällen haben große Papierfabriken Nordamerikas angefangen, zu einer indirekten elektrolytischen Herstellung von Bleichlaugen überzugehen, indem sie solche durch Einleiten von elektrolytisch gewonnenem Chlor in Kalkmilch bereiten. Hiervon soll später die Rede sein (S. 408). In der Papier- und Zellstoffbereitung machen sich zudem die oben angeführten Mängel der Bleiche mit alkalischen Calciumhypochloritlösungen kaum bemerkbar.

Andererseits aber braucht die feinere Bleicherei recht verdünnte Bleichlaugen. In den Wäschereien und Baumwollbleichereien genügen Bleichlaugen mit 1 bis 3 g bleichendem Chlor im Liter. Gerade auf diesen Gebieten hat sich daher die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen ein großes Feld erobert. Da auch für die Strohstoff- oder Zellstoffbleicherei die durch Elektrolyse leicht zu erreichenden Hypochloritkonzentrationen von 8 bis 10 g Chlor im Liter ausreichen, hat auch hier die elektrolytische Gewinnung der Bleichlauge weite Verbreitung gefunden. Da sie nur verdünnte, zumeist auch mehr oder weniger veränderliche Lösungen liefert, deren Transport nicht verlohnend wäre, so wird sie stets am Orte der Verwendung durchgeführt.

Nach der Theorie sind die günstigsten Bedingungen, um mit tunlichst hoher Stromausbeute Hypochlorit darzustellen, die, daß man eine recht konzentrierte, möglichst neutrale, kalk- und magnesiafreie, aber chromathaltige Chloridlösung bei tiefer Temperatur mit recht hoher Stromdichte elektrolysiert unter Benutzung von Platinelektroden. Für die Technik muß aber die Innehaltung der Arbeitsbedingungen auch mit einem Mindestmaß von Kosten verknüpft sein. Man hat also nicht

[1]) V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle bei W. Knapp (1903).

allein auf die günstigste Stromausnutzung zu sehen, sondern man muß auch die anderen erforderlichen Aufwände, wie z. B. Salzverbrauch oder Kosten der Kühlung zu vermindern suchen, und man sieht, daß die theoretisch günstigsten Bedingungen keineswegs auch die technisch billigsten sind. Um aber diese zu finden oder sie jenen doch tunlichst zu nähern, bedarf es natürlich auch der genauen theoretischen Erkenntnis des ganzen Prozesses.

Der zu benutzende Elektrolyt wird der Billigkeit wegen ausschließlich aus Kochsalz hergestellt. Für die zu wählende Konzentration kommt in Betracht, daß die Zunahme der Stromausbeute mit der Steigerung des Chloridgehaltes nicht Schritt hält, sondern langsamer als diese fortschreitet, wie auch schon ein Blick auf die Tabelle auf Seite 364 lehrt. Es wird daher sehr auf die Kosten von Salz und elektrischer Energie am Betriebsort ankommen, welche Salzkonzentration die günstigste sein wird.

Die folgende, auf der Angabe technischer Betriebsergebnisse fußende Zusammenstellung[1]) wird dies erläutern[2]). Es handelt sich um Ermittlung der Kosten für Salz und Energieverbrauch, welche für die Herstellung von Bleichlauge mit 10 g bleichendem Chlor im Liter in einem bestimmten (dem Kellnerschen) Apparat herzustellen ist.

Der Elektrolyt enthält kg Salz in 100 Liter	Die Stromausbeute beträgt dabei	Kilowattstunden für 1 kg bleichendes Chlor	Kosten von 1 kg bleichendes Chlor			
			1 kg Salz 1 Pfennig		1 kg Salz 5 Pfennig	
			1 Kilowattstunde		1 Kilowattstunde	
			1 Pfennig	5 Pfennig	1 Pfennig	5 Pfennig
6,3	44,5	10,3	16,6	57,8	42,0	83,0
10,0	59,0	7,2	17,2	46,0	57,2	86,0
15,0	66,0	6,2	21,2	46,0	81,2	106,0
20,0	71,0	5,7	25,7	47,5	105,7	137,5

Es ist also nur bei niedrigem Salz- und hohem Kraftpreis die Benutzung stärkerer Salzlösungen im gedachten Falle ökonomisch, meist wird die Benutzung verdünnterer Salzlösungen das Richtige sein. Bei annähernd gleich sich ergebenden Kosten bevorzugt man die konzentriertere Chloridlösung, weil bei Benutzung einer solchen, der Theorie gemäß, der Hypochloritgehalt stets schneller den gewünschten Wert erreicht als bei einer verdünnteren, bei welcher Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung eher einsetzen. Gewöhnlich arbeitet die Technik mit 10 bis 12prozentiger Kochsalzlösung.

Das natürlich vorkommende Steinsalz ist stets ziemlich reich an Calcium- und Magnesiumchlorid. Würden diese in den Elektrolyten übergehen, so würden starke Krusten von Kalk- und Magnesiahydrat auf der Kathode bald erhebliche Übergangswiderstände bilden, der Elektrolyt würde entsprechend viel freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit enthalten, daher sehr unbeständig sein, und die Ausbeute an Hypochlorit wäre schlecht. Es ist deshalb erforderlich, die Lösung eines rohen Steinsalzes zu reinigen, was durch einen geeigneten Sodazusatz und darauffolgende Klärung von den ausgeschiedenen Karbonaten leicht erreicht wird, oder von vornherein einigermaßen reines Chlornatrium anzuwenden[3]). Die völlige Abwesenheit von Kalk- und Magnesiasalzen wird technisch nie erreicht.

[1]) Nach V. ENGELHARDT, Hypochlorite und elektrische Bleiche, S. 167.

[2]) Dabei ist der Bleichwert einer Lauge in Gramm bleichendem Chlor statt, wie in den voraufgehenden theoretischen Erörterungen, als Hypochloritsauerstoff angegeben. Da zwischen beiden nach der Beziehung 35,45 : 8, d. h. 1 g bleichendes Chlor = 0,226 g Hypochloritsauerstoff, die Umrechnung leicht geschehen kann, und die Ausdrucksweise nach „bleichendem Chlor" nun einmal in der Technik die allgemeine ist, soll sie bei den Angaben dieses Abschnittes beibehalten bleiben.

[3]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 7, 315 (1900).

Die Ausbildung von dünnen Kalk- und Magnesiakrusten auf der Kathode tritt daher allmählich immer ein, zu ihrer Beseitigung genügt aber eine kurze Umkehrung der Stromrichtung. Auch die stets bei elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen zu beobachtende Veränderlichkeit hängt zumeist hiermit zusammen, andererseits aber auch die anfangs[1]) als sehr rätselhaft erschienene Eigenschaft elektrolytisch z. B. gerade aus Chlorcalcium hergestellter Bleichlaugen, energischer zu bleichen als aus Chlorkalk hergestellte Laugen von gleichem Oxydationswert. Das Rätsel löste sich aber sehr einfach durch die Feststellung[2]), daß die aus Chlorcalcium elektrolytisch hergestellten Bleichlaugen freie unterchlorige Säure enthalten und dann angesichts des dadurch bedingten höheren Oxydationspotentials schneller ihre bleichende Wirkung betätigen als es eine alkalische Hypochloritlösung tut. Die kathodische Kalkausscheidung befördert also bei der Elektrolyse in derselben Weise die Bleichwirkung, wie es eine schwache Ansäuerung von Chlorkalklösungen tut, mit deren Hilfe man schon seit lange diese „aktiviert" hat[3]).

Die durch Magnesiasalz hervorgebrachten Störungen haben auch, wie hier eingeschaltet sei, die erfolgreiche Durchführung eines von HERMITE in der ersten Zeit der technischen, elektrolytischen Hypochloritdarstellung verfolgten Gedankens vereitelt, durch Elektrolyse von Meerwasser eine Desinfektionsflüssigkeit für städtische Abwässer herzustellen[4]). Bei kurz dauernder Elektrolyse kann hierbei der Elektrolyt nur einen Gehalt an freiem Chlor erhalten, während an der Kathode sich die kaum lösliche Magnesia abscheidet. Mit fortschreitender Stromwirkung wird dann bei allmählicher Beseitigung der Magnesia immer mehr unterchlorige Säure und Hypochlorit in der Lösung entstehen. Diese bleibt aber höchst unbeständig, die Wirkung der unterchlorigen Säure im elektrolysierten Meerwasser wird sich stets teilweise auf ihr eigenes Salz erstrecken und dies in Chlorat überführen, und nur zum anderen Teil für die Zerstörung mancher nicht immer leicht oxydierbarer Stoffe städtischer Abwässer in Frage kommen. Andererseits ist bei so verdünnten Chloridlösungen wie das Meerwasser, mit 3,5 % Gesamtsalz und nur 2,7 % Chlornatrium, die Hypochloritdarstellung höchst unvorteilhaft.

Was nun schließlich für den Elektrolyten zur Herstellung von Bleichlaugen den Chromatzusatz anlangt, so hat sich herausgestellt[5]), daß seiner Anwendung keine Bedenken entgegenstehen, da das Chromat durch Waschen dem Bleichgut vollständig wieder entzogen werden kann.

Sind damit die für die Art des zur technischen Hypochloritdarstellung geeigneten Elektrolyten maßgebenden Gesichtspunkte gewonnen, so handelt es sich für die Einrichtung des Apparates noch wesentlich darum, die Bedingungen der Benutzung hoher Stromdichte und niederer Temperatur, welche ja miteinander im Widerstreit stehen, zu versöhnen. Dies ist nur dadurch möglich, daß man während der Elektrolyse die Lauge dauernd oder zeitweise kühlt.

Für die Apparatenkonstruktion ist schließlich noch eine weitere Eigenschaft des Hypochlorits von Wichtigkeit. Seine Lösung wird nämlich durch Metalloxyde, zumal die des Kobalts, Nickels, Kupfers, weniger durch das des Eisens zersetzt, indem kleine Mengen dieser Oxyde als Katalysatoren den sonst außerordentlich langsamen Vorgang

$$2\,MOCl \rightarrow MCl + O_2 \qquad (14a)$$

auf eine beträchtliche Geschwindigkeit bringen, also zur sekundären Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten Anlaß geben[6]). Durch die Gasentwicklung bei der Elektrolyse werden stets Laugenteilchen verspritzt und greifen, wenn sie

[1]) P. SCHOOP, Zeitschr. Elektroch. 2, 210 (1895).
[2]) A. SIEVERTS, Zeitschr. Elektroch. 6, 364, 374 (1899).
[3]) G. LUNGE und H. LANDOLT, Chem. Ind. 1885, 337.
[4]) Zeitschr. Elektroch. 2, 71 und 88 (1895).
[5]) V. ENGELHARDT, a. a. O. S. 230.
[6]) F. OETTEL, Zeitschr. Elektroch. 5, 3 (1898).

an Metalle gelangen, diese an; es können dann so entstandene Metallsalze wieder in den Elektrolyten fallen und hier durch die schwach alkalische Reaktion des Hypochlorits basische Salze oder Oxyde geben. Daher sind alle offenliegenden Kupferleitungen in der Nähe der zur Hypochloritgewinnung dienenden Apparate zu vermeiden und alles Metall außer Platin von den Apparaten selbst fernzuhalten.

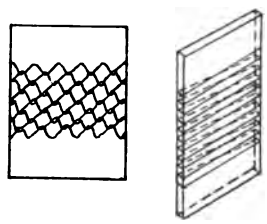


Fig. 90.

Um die für einen größeren Betrieb erforderliche Laugenmenge herzustellen, wird man, wie stets, zweckmäßig mit einer Anzahl hintereinander geschalteter Bäder arbeiten. Ihre Zahl richtet man vielfach so ein, daß die Anlage von einer etwa gegebenen Gleichstrom-Lichtmaschine, z. B. von 65 oder 110 Volt, über Tags betrieben werden kann. Dabei hat sich wieder die Benutzung von Mittelleitern, doppelpoligen Elektroden, als sehr nützlich und einfach erwiesen, um so mehr als gerade dadurch auch die Anbringung zahlreicher metallischer Kontakte umgangen wird.

Von den vielen zum Zwecke der Herstellung von Bleichlaugen vorgeschlagenen Apparaten seien hier nur wenige erläutert, welche als technisch bewährt gelten können.

Die Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial ist in dem von K. KELLNER [1]) konstruierten, vom Wiener Zweiggeschäft von SIEMENS & HALSKE fabrikatorisch hergestellten Elektrolysierer verfolgt; die Elektroden sind mit Ausnahme der beiden äußersten als Mittelleiter eingerichtet. Um an dem kostbaren Elektrodenmaterial möglichst zu sparen, sind die Elektroden aus 0,1 mm starkem Platiniridiumdraht hergestellt. Aus diesem werden z. B. weitmaschige Netze geklöppelt, welche dann in der durch Fig. 90 gekennzeichneten Weise um eine aus nicht leitendem Material, wie z. B. Glas, bestehende am Rande eingekerbte Platte herumgelegt werden. Auch kann einfach Platindraht in einer größeren Zahl von Windungen um die Platte herumgeführt werden. In geeigneter Anzahl werden dann solche Platten einander parallel so angeordnet, daß sie zwischen sich lauter schmale Räume lassen, von denen jeder mit dem folgenden durch die um die Schmalseiten der Platten herumgreifenden Platindrähte leitend verbunden ist. Diese Schaltung wird erreicht durch Anwendung einer annähernd rechteckig gestalteten Steinzeugwanne, welche auf ihren Längsseiten eine Anzahl senkrechter Riefen von fischschwanzartigem Querschnitt besitzt. Zwischen je zwei solcher Riefen wird

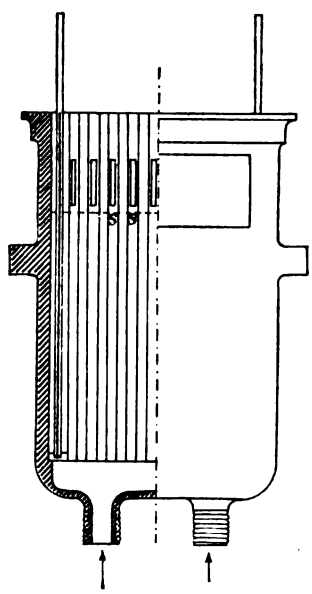


Fig. 91.

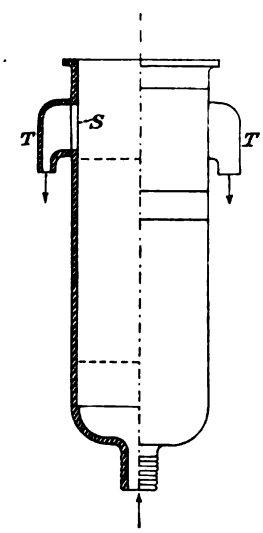


Fig. 92.

[1]) D. R. P. 104 442 (1896), Verbesserung des älteren Apparates nach D. R. P. 99 880 (1894).

ein mit einer Einkerbung versehener Gummistreifen eingesetzt, und in diese Einkerbung wird der Rand der Elektrodenplatte eingeschoben. An ihrem unteren Ende stehen diese auf einer Längskante des Steinzeugtroges auf (s. Fig. 91), ohne daß sie dessen Boden erreichen. Fig. 91 zeigt den Längsschnitt, Fig. 92 den Querschnitt durch den Apparat, Fig. 93 seine äußere Ansicht[1]). Die beiden an den Schmalseiten des Troges befindlichen Endelektroden bestehen aus Platindrahtnetz, welches zwischen zwei in einem Halter befestigten, senkrechten, mit Platin überzogenen Stäben ausgespannt ist (Fig. 94). Da jeder Badabschnitt, der ja wie ein einzelnes Bad wirkt, etwa 5,5 Volt verbraucht, müssen für 110 Volt Gesamtspannung 20 Abschnitte, d. h. außer den beiden Endelektroden 19 als Mittelleiter wirkende Elektroden, miteinander vereinigt werden.

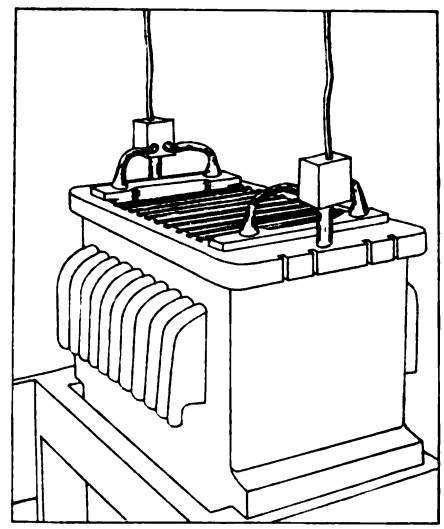


Fig. 93.

Damit diese ideal wirken, darf um sie herum kein Nebenschluß vorhanden sein. Das ist hier schwerer zu erreichen als etwa bei den in der Kupferraffination gebrauchten Mittelleitern (S. 272). Denn der Strom kann hier nur dann auf einer Seite des Mittelleiters aus der Lösung ein- und auf der anderen Seite in die Lösung wieder austreten, wenn er etwa auf jener Chlor, also auf dieser Wasserstoff abscheidet. Die Chlorentladung gebraucht mindestens $-1{,}36$ Volt, der Wasserstoff aber, da er aus alkalischer Lösung entweicht, wenn wir etwa $^1/_1$-n-Alkalität unmittelbar an der Kathode annehmen, mindestens etwa $+0{,}82$ Volt. Wir haben also als Polarisationsspannung einer Alkalichloridlösung etwa 2,2 Volt anzunehmen[2]), welche man auch beobachtet, wenn man die Elektrolyse zwischen platinierten Elektroden ausführt und deren Spannungsdifferenz unmittelbar nach Stromunterbrechung mißt. An glatten Anoden wie hier aber kommen noch etwa je 0,6 Volt Überspannung an Anode und Kathode hinzu, so daß wir die Polarisationsspannung, welche zu überwinden ist, auf mindestens 3,4 bis 3,5 Volt schätzen müssen. Ist nun von einer Kammer in die andere auch durch die Lösung hindurch irgendwie Verbindung möglich, so wird die Stärke des Stromes, welcher um die trennenden Mittelleiter herumgeht, durch die Bedingung $J \cdot W < 3{,}4$ Volt gegeben, wo W den Widerstand der Lösung bedeutet, welche den Strom um den Mittelleiter herumleitet. Dieser Stromanteil J bewirkt keine Elektrolyse, bedeutet also einen Ausbeuteverlust. Er wird relativ um so kleiner sein, je größer die den Apparat durchfließende Strommenge ist, ein Grund mehr, welcher für Anwendung hoher Stromdichten spricht. Andererseits müssen

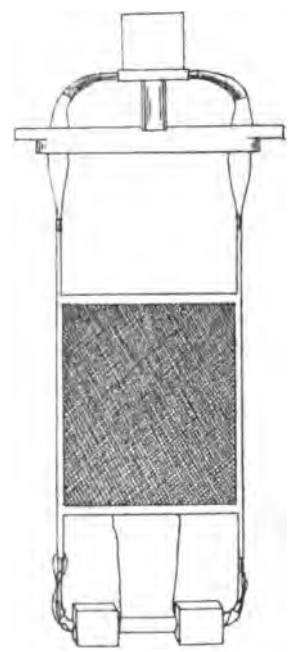


Fig. 94.

[1]) Figuren nach V. ENGELHARDT a. a. O. S. 153, 155, 157.

[2]) F. OETTEL, Chem. Ztg. 1894, 69. R. LORENZ, Zeitschr. Elektroch. 4, 247 (1898).

diese Stromverluste auch mit abnehmender Leitfähigkeit der Lösung kleiner werden, wodurch wiederum schwächere Chloridlösungen günstiger sind.

Die Art des Betriebes der Kellnerschen Apparate führt nun dazu, daß stets Nebenschlüsse um die Mittelleiter herum auftreten können. Denn, um den Elektrolyten auf der erforderlichen niederen Temperatur zu halten, läßt man ihn dauernd die Apparate durchströmen. Dazu trägt das Elektrolysiergefäß an seinem Boden zwei kurze Stutzen, in welche der Elektrolyt eingepumpt wird; er steigt dann aus dem unteren Teil des Gefäßes in einzelnen Teilen nach oben zwischen den Elektroden auf, erfährt hier während kurzer Zeit Elektrolyse und bei dem geringen Verweilen eine gewisse, aber nicht bedeutende Erwärmung, und fließt dann aus seitlichen Schlitzen S (Fig. 92) mittels rechtwinklig gebogener, außen am Gefäß angesetzter, kurzer Tonrohre T an der Zelle herab in das Sammelgefäß, welches in erheblichem Abstande unter der Zelle aufgestellt ist (Fig. 95).

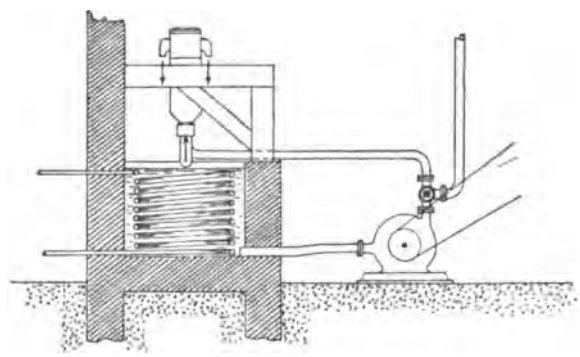


Fig. 95.

In diesem befindet sich eine von Wasser durchströmte Kühlschlange aus Steinzeug, welche die Erwärmung wieder beseitigt. Eine mit Hartblei innen ganz ausgekleidete Zentrifugalpumpe führt aus dem Sammelbehälter dauernd neue Lauge in die Zelle, so daß es immer nur ein Teil der in Bleichlauge zu verwandelnden Chloridlösung ist, welcher in einer gegebenen Zeit elektrolysiert wird. Da die abfließenden Flüssigkeitsstrahlen sehr bald in Tropfen zerreißen, veranlassen sie keinen Nebenschluß; sehr wohl ist ein solcher aber möglich durch die im unteren Teil des Elektrolysiergefäßes alle Abschnitte miteinander verbindende Lauge. Um diese Nebenschlüsse aber tunlichst klein zu machen, vergrößert man den Leitungswiderstand von einer Zelle zur nächsten, und zwar dadurch, daß die Bewicklung der Platten nur deren Mitte einnimmt, so daß ein etwa auftretender Nebenstrom zunächst durch den unteren Teil einer Einzelzelle nach unten und dann durch den unteren Teil der Nebenzelle wieder nach oben steigen muß. Der hauptsächlichste Nebenschluß wird freilich von der einen Endelektrode durch die Lauge am Boden des Behälters zur anderen gehen, und für ihn gilt $J' W' < 110$ Volt, wo W' der Flüssigkeitswiderstand zwischen den unteren Teilen der Endelektroden ist. Auf welchen Betrag diese Stromverluste durch die Apparatur herabgemindert werden können, ist nicht bekannt, doch bleibt derselbe wahrscheinlich ein nicht unbedeutender.

Für die Stromstärke von 120 Ampere, für welche die Apparate meist gebaut werden, wird ein Mittelleiter mit 150 m 0,1 mm starkem Platindraht umsponnen, d. h. auf eine Seite kommen 75 m Draht mit 235 qcm Gesamtfläche. Nimmt man hiervon $^2/_3$, also 157 qcm als wirksame Fläche an, so besitzt die Stromdichte den sehr hohen Betrag von 0,76 Amp/qcm. Da aber der Flüssigkeitsquerschnitt, durch welchen der Strom hindurchtritt, sehr viel größer ist, beläuft sich bei Benutzung 10 prozentiger Chlornatriumlösung die Spannung jedes Abteils, wie gesagt, auf nicht mehr als 5 bis 6 Volt.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates wird durch folgende Angaben[1]) gekennzeichnet, welche bei 106 Volt Gesamtspannung und 90 bis 100 Ampere mit

[1]) V. ENGELHARDT a. a. O. S. 224.

20 Abteilungen erreicht wurden, der Elektrolyt enthielt 100 g $NaCl$ und 0,8 bzw. 1,2 g Na_2CrO_4 in 1 Liter, und zeigte 12 bis 15°.

g aktives Chlor in 1 Liter	bei 0,8 g Na_2CrO_4			bei 1,2 g Na_2CrO_4		
	Stromausbeute in %	Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2	Stromausbeute in %	Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2	kg Salz auf 1 kg Cl_2
3,8	79,0	5,1	26,3	—	—	—
4,0	—	—	—	88,3	4,5	25,0
6,8	70,9	5,6	14,7	—	—	—
6,9	—	—	—	76,3	5,2	14,5
9,0	—	—	—	66,2	6,0	11,1
9,4	65,0	6,2	10,6	—	—	—

Ein mit 120 Ampere betriebener Apparat von 20 Zellen liefert, wenn wir für 10 g bleichendes Chlor im Liter 66 % Stromausbeute annehmen, bei unausgesetztem Betriebe in 24 Stunden 49 kg bleichendes Chlor, was einem Tagesverbrauch von 129 kg 36prozentigen Chlorkalkes entspricht, und dieses aktive Chlor befindet sich in 4,9 cbm Lauge.

Die nach diesen Grundsätzen eingerichteten Kellnerschen Apparate zur Erzeugung von Bleichlaugen haben sich an vielen Orten und zu mannigfachen Zwecken trefflich bewährt. Zurzeit sind zum Betrieb aller in verschiedenen Ländern insgesamt eingerichteten Apparate dieser Art etwa 2000 Pferdestärken in Benutzung.

Eine etwas andere Konstruktion zeigen die von M. Haas und F. Oettel[1]) gebauten Elektrolysierer zur Herstellung von Bleichlauge, bei denen namentlich die Verminderung der Anlagekosten durch Ersatz der Platinelektroden durch Kohlenelektroden und eine vereinfachte Laugenbewegung zwischen Elektrolysierer und Sammelgefäß bezweckt wird. Die Benutzung von Kohlenelektroden, welche übrigens auch schon von Kellner angestrebt wurde[2]) und auch in dem oben beschriebenen Apparat möglich ist[3]), verlangt natürlich bestes Kohlenmaterial von möglichst geringer und gleichmäßiger Porosität und geringer chemischer Oxydierbarkeit, also in erster Linie Acheson-Graphit. (S. 372.) Bei großer Stromdichte wird hier die Elektrolyse in dem Maße an die Oberfläche verlegt, daß zumal der Abfall der Kohle während der Elektrolyse nur gering ist. Dagegen erhöht die nun einmal unvermeidliche Kohlensäurebildung die Veränderlichkeit der Bleichlaugen und vermindert damit auch die Stromausbeute an Hypochlorit. Andererseits aber bieten Kohlenkathoden der Theorie nach den großen Vorteil, daß sie die Reduktion vermindern müssen. Da an ihnen Alkalihydrat entsteht, während Wasserstoff entweicht, findet eine Verarmung an Elektrolyt in ihren Poren, in denen zunächst die Elektrolyse einsetzt, nicht statt, im Gegenteil tritt hier eine Anreicherung an Alkalihydrat ein. Also auch bei hoher Stromdichte geschieht an der Kathode die Elektrolyse einer Chloridlösung in erheblichem Maße in der Kohle. Da nun die der Reduktion unterliegenden ClO' nur durch Diffusion in die Poren der Kathode eindringen können, weil ihre Wanderung ja nach der Anode gerichtet ist, und die mechanische Bewegung des Elektrolyten in die Poren der Kohle nicht hineinreicht, so kommen die ClO' bei Benutzung von Kohlenkathoden weniger mit dem naszierenden

[1]) D. R. P. 130 345 (1901), Verbesserung der älteren Apparate nach D. R. P. 101 296 (1896) und 114 739 (1900). Zeitschr. Elektroch. 7. 315 (1900).
[2]) D. R. P. 76 115 (1893).
[3]) V. Engelhardt a. a. O. S. 225.

Wasserstoff zusammen als an Metallkathoden, an welche sie ja durch die Flüssigkeitsbewegung stets geführt werden. Ein weiterer Vorteil der Kohlenelektroden ist der, daß die elektrolytische Gasentwicklung an ihnen sich leichter vollzieht als an glattem Platin, daß also die Polarisationsspannung ganz erheblich geringer ist.

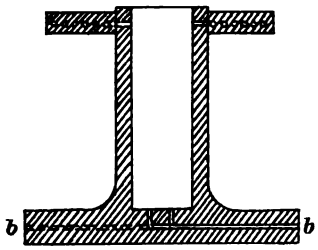


Fig. 96.

Der Apparat von HAAS und OETTEL ist aus Zement oder anderem geeigneten, elektrisch gut isolierendem Material hergestellt; die Kohlenelektroden wirken doppelpolig. Der eigentliche Elektrolysierraum ist ein länglicher Rechtecker, Fig. 96 zeigt seinen Querschnitt. Die als Elektroden dienenden Kohlenplatten füllen den Querschnitt ganz aus und teilen, einander parallel gestellt und an die Seitenwände des Elektrolysierers dicht verkittet, das ganze Bad in eine Anzahl hintereinander geschalteter Einzelzellen. Natürlich bedarf es wiederum der Laugenbewegung, um die während der Elektrolyse erwärmte Lauge außerhalb der Zelle wieder abzukühlen. Hier aber wird der Elektrolysierer unmittelbar in das Sammelbassin eingesetzt, und zwar so, daß sein oberer Rand den Flüssigkeitsspiegel überragt. Der obere Teil des Elektrolysierers ist nun tellerförmig erweitert (Fig. 97 zeigt die Aufsicht auf diese Erweiterung) und besitzt eine Anzahl parallel geführter Kanäle, von denen, wie es Fig. 97 zeigt, je einer auf jeder Seite des Elektrolysierers in eine Einzelzelle mündet, welche aber bis zu ihrer Mündung bei *a* durch die trennenden Zwischenwände vollkommen voneinander isoliert sind. Wird nun der Strom eingeschaltet, so hebt die unter heftigem Schäumen einsetzende Wasserstoffentwicklung den Elektrolyten im Elektrolysierer so hoch, daß er in die Kanäle überfließt und durch diese in das Sammelgefäß abströmt. Der Laugenzufluß geschieht durch die Kanäle *b* (Fig. 96 und 98), von denen jeder Zellenabteil über einen verfügt. Diese münden abwechselnd nach links und rechts in das Sammelgefäß. Auf diese Weise bewirkt die Elektrolyse ganz selbsttätig die Flüssigkeitsbewegung, und zwar um so lebhafter, je höher die Stromdichte ist, je stärker also die Erwärmung des Elektrolyten ist. Gewöhnlich wird mit 0,1 Amp/qcm einseitiger Stromdichte gearbeitet; diese bezieht sich hier aber auch auf den ganzen Laugenquerschnitt. Eine Kühlschlange im äußeren Gefäß sorgt für Konstanthaltung der Elektrolyttemperatur. Nebenschlüsse von einem Abteil zum anderen sind nur durch die Kanäle möglich, deren Länge und geringer Querschnitt aber den Leitungswiderstand dieser Verbindungen so groß macht, daß diese Stromverluste keinen erheblichen Betrag erreichen können.

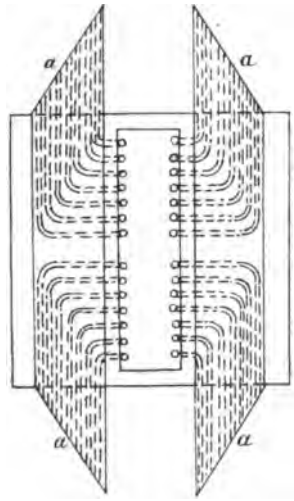


Fig. 97.

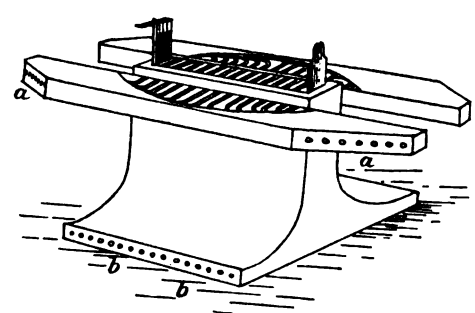


Fig. 98.

Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates ist nach OETTELS Angaben von ENGELHARDT auf die folgenden Beträge berechnet worden. Dabei kam eine

chromatfreie, 170 g *NaCl* in 1 Liter enthaltende Lösung zur Anwendung. Der Apparat verbrauchte bei 28 Einzelabteilungen 116,5 Volt, verlangte also nur 4,16 Volt auf 1 Zelle und arbeitete mit 61,5 Ampere und bei 22,5°.

g aktives Chlor in 1 Liter	Stromausbeute	Kilowattstunden für 1 kg aktives Chlor	kg Salz für 1 kg aktives Chlor
2,55	95,0	3,31	66,6
4,59	82,4	3,82	37,0
5,90	72,1	4,36	28,8
7,41	68,2	4,61	22,9
8,82	64,8	4,85	19,3
10,50	61,9	5,08	16,2
11,22	59,1	5,32	15,1
12,30	56,7	5,54	13,8
13,35	54,8	5,74	12,7
14,31	52,8	5,96	11,9

Man gelangt hier also noch mit Vorteil zu stärkeren Bleichlaugen als im Kellnerschen Apparat. Die Kosten des Chlors in beiden Apparaten weichen wenig voneinander ab; das Anlagekapital eines Haas-Oettelschen Apparates ist geringer als das des Kellnerschen. Zurzeit arbeiten auch von Haas-Oettelschen Apparaten eine große Anzahl, insgesamt mit etwa 1500 Pferdestärken.

Für manche Zwecke, z. B. für die Baumwollbleichereien und -wäschereien, werden, wie schon erwähnt, so verdünnte Hypochloritlösungen benutzt, daß auch die mit den beschriebenen elektrolytischen Apparaten noch mit verhältnismäßig gutem Nutzeffekt gelieferten Lösungen von 5 bis 7 g bleichenden Chlor im Liter vor der Verwendung noch stark verdünnt werden. In solchen Fällen arbeiten daher die elektrolytischen Verfahren sehr vorteilhaft. Auch die noch lohnende Herstellung etwas stärkerer Bleichlaugen von 10 bis 13 g bleichendem Chlor im Liter, welche in den beschriebenen Apparaten schon mit erheblich vermindertem Nutzeffekt erfolgt, könnte vielleicht mit größerem Vorteil betrieben werden, als es tatsächlich geschieht. Vergleicht man nämlich den Umstand, daß

	der Kellnersche Apparat	
10 g bleichendes Chlor in 1 Liter	mit 66 % Stromausbeute	und mit 6,0 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2
	der Haas-Oettelsche Apparat	
13—14 g bleichendes Chlor in 1 Liter	mit 53 % Stromausbeute	und mit 5,96 Kilowattstd. für 1 kg Cl_2

liefert, mit der Tatsache, daß unter Benutzung der gleichen Lösung wie im Kellnerschen Apparat, chromathaltiger 10prozentiger Kochsalzlösung, und bei der gleichen Temperatur (12 bis 15°) wie dort, im Laboratoriumsversuch an platinierter Anode eine Lösung von 23 g bleichendem Chlor im Liter mit 95 % Stromausbeute, also 1 kg bleichendes Chlor mit 3,75 Kilowattstunden zu erzielen ist[1]), so ergibt sich ein sehr erheblicher Abstand zwischen Erreichtem und Erreichbarem. Wenn auch dieser Unterschied mit ökonomischem Erfolge kaum ganz aufzuheben sein wird, so erscheint eine erhebliche Verminderung desselben doch sehr wohl möglich.

Andererseits darf auch nicht bezweifelt werden, daß die beschriebenen Apparate auch stärkere Bleichlaugen als die angegebenen liefern können: im Haas-Oettelschen Apparat können z. B. 20 bis 22 g bleichendes Chlor bei

[1]) Zeitschr. Elektroch. 8, 11 (1902).

18prozentiger Chlornatriumlösung erzielt werden. Stets aber werden hier derartige Bleichwerte mit nur geringer Stromausnutzung erhalten. Im Kellnerschen Apparat sind es die Nebenschlüsse, im Haas-Oettelschen die Kohlenanoden, welche verhindern, daß höhere Hypochloritkonzentrationen mit befriedigender Stromausbeute erreicht werden.

Will man die durch Elektrolyse erreichbaren höheren Bleichwerte unter günstigen Bedingungen technisch erzielen, so muß man unbedingt mit Platinanoden und einem Apparat arbeiten, welcher keine Stromverluste durch Nebenschlüsse zuläßt, also vielleicht besser keine Mittelleiter, sondern einzelne, hintereinander geschaltete Bäder enthält. Diese Forderungen sind bei einem Apparat der ELEKTRIZITÄTS-AKTIENGESELLSCHAFT VORM. SCHUCKERT & Co. in Nürnberg[1]) ganz oder teilweise erfüllt. In diesem Apparate stehen anscheinend Platinanoden gegenüber Kohlekathoden in den hintereinander geschalteten einzelnen Bädern. Diese sind so angeordnet, daß immer zwischen zwei Zersetzungszellen ein Gefäß eingeschaltet ist, welches keine Elektroden enthält sondern eine Kühlschlange: der Elektrolyt durchfließt die Bäderreihe und wird also abwechselnd an Hypochlorit angereichert und gekühlt. Die Reduktion des Hypochlorits wird bei diesem Verfahren dadurch sehr wirkungsvoll unterdrückt, daß dem Elektrolyten kleine Mengen von Chlorcalcium und von einer alkalischen Lösung von Kolophonium zugefügt werden, welche auf der Kathode ein dünnes Diaphragma von harzsaurem Kalk erzeugen, ohne daß dadurch der Elektrolyt sauer wird. Mit diesem Apparat ist es gelungen, mit befriedigenden Ausbeuten zu den höchsten bisher im Laboratorium erreichten Hypochloritwerten zu gelangen, z. B. zu 40 bis 45 g bleichendem Chlor in 1 Liter 20prozentiger Chlornatriumlösung mit etwa 45 bis 40% Stromausbeute und 6,5 Volt Spannung. Ob dies in regelmäßigem technischen Betriebe auch möglich ist, ist nicht bekannt: doch dürften Laugen von etwa 30 g bleichendem Chlor in 1 Liter dabei wohl mit gutem Nutzeffekt zu erreichen sein.

c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze.

Die elektrolytische Darstellung chlorsaurer Salze ist ein sehr bedeutendes Anwendungsgebiet der technischen Elektrochemie geworden und hat die rein chemische Darstellung dieser für die Sprengstoff- und Zündwarenbereitung in großem Maße gebrauchten Salze ganz verdrängt. Schon 1889 haben GALL und MONTLAUR die erste mit Elektrolyse arbeitende Chloratfabrik in der Schweiz eingerichtet, in welcher zunächst mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum und Zirkulation der Lösung von diesem Raum in jenen gearbeitet wurde; dadurch sollte die kathodische Reduktion verhindert werden. An der Anode gelangte also immer eine anfangs alkalische Chloridlösung zur Elektrolyse, und letztere konnte offenbar fortgesetzt werden, bis der größere Teil des allmählich entstandenen Hypochlorits in unterchlorige Säure verwandelt war. Immerhin betrug die Stromausbeute nicht über 25% und doch erwies sich das Verfahren gegenüber dem älteren rein chemischen als ökonomisch stark überlegen. Sehr bald aber hat man das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenraum aufgegeben und benutzt in der Technik wohl ganz allgemein die inzwischen auch von der Wissenschaft gefundenen und in ihrer Wirkungsweise erkannten Mittel zur Verhütung bzw. Verminderung der Stromverluste durch Reduktion und Sauerstoffentwicklung. Große Mengen Chlorat werden, z. B. in Schweden und Nordamerika, nach Verfahren erzeugt, welche im Wesen der Oettelschen Arbeitsweise entsprechen[2]): man elektrolysiert eine etwa 1% freies Alkali enthaltende Chloridlösung und

[1]) W. H. WALKER, Elektrochem. Ind. 1, 439, 442; D. R. P. 141372; Zeitschr. Elektroch. 8, 421 (1902) und 9, 583 (1903).

[2]) Vgl. R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. Bd. IV. S. 461 u. 462.

begnügt sich mit einer Stromausbeute von höchstens 60 bis 65 %. Man kann das hierbei um so eher tun, als dieses Verfahren ein außerordentlich einfaches ist und nur sehr geringer Überwachung bedarf.

In den französischen Alpen scheint man die bezüglich der Stromausbeute günstigste Arbeitsweise zur elektrolytischen Chloratdarstellung zu benutzen und erzielt mit chromathaltigem, schwach angesäuertem Elektrolyten eine Stromausbeute von 90%. Man fügt dann der Chloridlösung etwas Kaliumbichromat hinzu und erhält dann, wenn zunächst die Hypochloritbildung eingetreten ist, durch mehrfache kleine Salzsäurezusätze dauernd einen Teil des Hypochloritsauerstoffs in Gestalt von unterchloriger Säure. Die von Bichromat anfangs orangefarbene Lösung wird bei der Elektrolyse gelb und bleibt es während derselben auch bei richtigem Salzsäurezusatz, da das Gleichgewicht

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$$

für eine nennenswerte Cr_2O_7''-Konzentration mehr $H^{\cdot}$ braucht, als in einer $NaOCl$ und $HClO$ enthaltenden Lösung existenzfähig sind. Als Anode dient glattes Platiniridiumblech, welches mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Amp/qcm belastet wird. Durch die hohe Stromdichte wird der Elektrolyt dauernd erwärmt. Man hat es durch die Wahl des Lösungsvolumens und damit der Abkühlungsfläche in der Hand, welche Temperatursteigerung diese Wärmezufuhr bedeutet, und richtet es zweckmäßig so ein, daß die Badtemperatur etwa 70 bis 75° beträgt. Hierdurch wird eine beträchtliche Widerstandsverminderung erreicht. Würde man eine wesentlich höhere Temperatur wählen, so sind die Spannungsgewinne nicht sehr beträchtlich, die durch die starke Wasserverdampfung aus den offenen Bädern hervorgerufenen Unbequemlichkeiten aber sehr störend.

Arbeitet man nach Oettel, so wird man den Alkaligehalt der Bäder und die Temperatur aufeinander einzustellen haben. Bei stärkerer Alkalität bewirkt ja, wie wir oben (S. 369) sahen, Temperatursteigerung Zunahme der Sauerstoffentwicklung und der Hypochloritkonzentration, also auch der Stromverluste durch Reduktion, in neutraler Lösung dagegen geht bei zunehmender Temperatur der Hypochloritgehalt herab und bleibt der Betrag der Sauerstoffentwicklung unbeeinflußt. Das Verhalten schwach alkalischer Chloridlösungen bei der Elektrolyse bei höherer Temperatur ist noch nicht genauer untersucht. Man übersieht aber, daß man durch Regelung des Alkaligehaltes für eine gegebene Elektrolyttemperatur das Minimum an Hypochlorit wird aufsuchen können, bei welchem die beste Stromausbeute erreicht wird.

In schwach saurer Lösung bewirkt die Temperatursteigerung eine starke Abnahme des Hypochloritgehaltes; dieser vermindert sich hier auch nach Stromunterbrechung, indem die unterchlorige Säure zunächst Hypochlorit zu Chlorat oxydiert, und dann auch nach Gleichung (12) (S. 353) mit dem noch unzersetzten Chlorid reagiert und freies Chlor und Chlorat gibt; bei diesen Umsetzungen nimmt der Elektrolyt natürlich die Farbe des Bichromats wieder an. Sie verlaufen um so schneller, je höher die Temperatur ist. Deren Steigerung bedeutet hier den doppelten Vorteil, daß die Ausbeuteverluste an Chlorat, welche durch den Hypochloritgehalt der Lösungen repräsentiert werden, sehr klein sind, und daß andererseits der sonst nicht unbedenkliche Angriff der unterchlorigen Säuren auf metallene Rohrleitungen und Pumpen, durch welche die Laugen bewegt werden müssen, so gut wie beseitigt ist.

Eine technisch sehr wichtige Frage für die elektrolytische Chloraterzeugung ist die nach dem Material billiger und haltbarer Kathoden. In ersterer Hinsicht sind Platinkathoden zu teuer und unterliegen auch den weiter unten zu erörternden Bedenken. Bei Kathoden aus löslichen Metallen ist stets zu bedenken, daß sie zwar nicht während der Elektrolyse, aber bei den im technischen Betriebe nie ganz zu vermeidenden Stromunterbrechungen vom Hypochlorit angegriffen

werden. Dies ist um so bedenklicher, als wenigstens bei Kupfer oder Nickel die vom Hypochlorit erzeugten Oxyde ihrerseits Hypochlorit in Chlorid und Sauerstoff zersetzen (S. 375). Je geringer der Hypochloritgehalt der Lösung ist, um so kleiner sind auch diese Störungen, und in schwach saurer und heißer Lösung scheinen sie ganz auszubleiben, da hier auch Kathoden aus Kupfer oder Kupferlegierungen ohne Störungen Anwendung finden sollen[1]), vielleicht weil der Hypochloritsauerstoff hier bei Stromunterbrechungen schneller verschwindet, als er die Metalle angreift. Eisenkathoden erscheinen am billigsten; an ihnen aber wird auch Chlorat leicht reduziert (S. 308), doch ist dieser Vorgang noch nicht so genau untersucht, daß man sagen könnte, ob nicht Bedingungen bestehen, unter denen er vermieden werden kann. Am günstigsten in jeder Hinsicht erscheinen Kohlenkathoden; auch hier wird man dem Acheson-Graphit den Vorzug geben, und zwar wesentlich seiner ausgezeichneten mechanischen Bearbeitbarkeit und der Leichtigkeit wegen, mit welcher dadurch die Verbindung der Kathoden mit der Stromquelle möglich wird.

Die Bäder sind, soviel bekannt, auf Ölisolatoren gestellte rechteckige Tröge aus Zement. In ihnen sind die Elektroden senkrecht eingehängt und zwar die aus 10% Iridium enthaltenden Platiniridium hergestellten Anoden stets zwischen zwei Kathoden. Näheres über die als bewährt befundene Art der Anbringung der Elektroden und ihre Verbindung mit der Stromquelle ist nicht bekannt. Es sind auch Systeme mit doppelpoligen Elektroden bei der Chloratdarstellung in Vorschlag gebracht, wobei dünne Platiniridiumbleche, in breitrandige Rahmen aus nichtleitendem Stoff eingespannt und dann zu einem großen Elektrodensystem vereinigt, in die Bäder eingesetzt werden[2]). Um die Nebenschlüsse tunlichst zu verringern, wird man wohl auch hier zu ähnlichen Hilfsmitteln greifen müssen, wie sie beim Haas-Oettelschen Bleichapparat benutzt sind. Beim Arbeiten mit Mittelleitern wird das Platinblech auch als Kathode benutzt. Das ist insofern nicht unbedenklich, als nach den Erfahrungen von F. Haber[3]) Platinkathoden bei hohen Stromdichten in alkalischen Lösungen, wie sie ja bei der Chloridelektrolyse an ihnen bestehen, durch den sich entwickelnden Wasserstoff oberflächlich aufgelockert und schließlich zerstört werden. Möglich ist es freilich, daß auch in dieser Hinsicht der Chromatzusatz sich nützlich erweist, wie er auch die kathodische Zerstäubung von Blei (S. 198) ausschließt[4]).

Die Arbeitsweise bei der elektrolytischen Chloratdarstellung gestaltet sich nun so, daß zur Gewinnung des Kaliumchlorats eine etwa 25prozentige — sei es schwach alkalische, sei es chromathaltige und schwach saure — Chlorkaliumlösung (im letzteren Falle bei etwa 70°) so lange elektrolysiert wird, bis sie in bezug auf Chlorat etwa gesättigt ist. Darauf wird sie noch heiß abgezogen. Beim Erkalten kristallisiert der größte Teil des Kaliumchlorats aus, wird ausgesoggt und umkristallisiert, während die Mutterlauge wieder mit Chlorkalium versetzt wird und zur Elektrolyse zurückkehrt. Da sich in ihr allmählich die Verunreinigungen des technischen Chlorkaliums anreichern, wird sie schließlich durch frische Lauge zu ersetzen und auf reine Salze aufzuarbeiten sein.

Da Natriumchlorat sehr viel leichter löslich ist als Kaliumchlorat, würde es auch nicht kristallisieren, wenn man stärkste Chlornatriumlösung weitgehend in Chlorat verwandelte. Letzteres kann man ohne Schaden für die Stromausbeute und auch, ohne weiteren Übergang des Chlorats in Perchlorat befürchten zu müssen, durchführen, bis mindestens $^2/_3$ des angewandten Chlorids verbraucht sind. Durch Eindampfen der Lösung scheidet man zunächst den Rest des Chlorids größtenteils ab und läßt dann das Chlorat kristallisieren. Will man unmittelbar kristalli-

[1]) Corbin, Franz. Pat. 309351; P. Lederlin, D. R. P. 136678 (1901).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 6, 128 (1899).
[3]) Zeitschr. anorg. Ch. 16, 438 (1898).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2744 (1898).

sierende Natriumchloratlösung bereiten, so versetzt man den auf etwa 70° gehaltenen, schwach angesäuerten Elektrolyten immer wieder mit Kochsalz, bis er schließlich durch die Elektrolyse bis auf etwa 750 g Chlorat in 1 Liter angereichert ist, wovon ein erheblicher Teil beim Erkalten auskristallisiert. Die Mutterlauge kehrt dann zu neuer Anreicherung in den Prozeß zurück.

Die Spannung bei der elektrolytischen Chloratbereitung dürfte mindestens 4,5 Volt betragen. Bei z. B. 85 % Stromausbeute braucht dann die Herstellung

von 1 kg $KClO_3$ 6,93 Kilowattstd. und 0,61 kg KCl,
von 1 kg $NaClO_3$ 7,98 Kilowattstd. und 0,55 kg $NaCl$.

Für die Ökonomie dieses Prozesses spielt also der Kraftpreis eine überwiegende Rolle. Deshalb hat sich die Chloratfabrikation vorwiegend an Stellen billiger Wasserkräfte angesiedelt. Die größten Fabriken liegen in der Schweiz: in Chedde und in Vallorbes, in Savoyen: in St. Michel de Maurienne, und in Schweden: in Mansboe und Alby, und ferner am Niagarafall; insgesamt kann man schätzen, daß zurzeit 18 bis 20000 Pferdestärken zur Chloratfabrikation benutzt werden.

Da zumal bei höherer Temperatur und nicht allzu hoher Stromdichte ($D_A = 0{,}1$ Amp/qcm oder weniger) bei der elektrolytischen Chloratdarstellung noch kein Perchlorat entsteht, solange die Chloridlösung nicht unter einen Chloridgehalt von 0,2 bis 0,1-normal herabgeht, können auch die sehr leicht löslichen Chlorate von Lithium und Calcium aus den konzentrierten, mit Chromat versetzten Chloridlösungen dieser Metalle leicht rein dargestellt werden, indem man bis fast zur Erschöpfung des Chlorids elektrolysiert, eindampft und kristallisieren läßt. Bei der Herstellung von Baryumchlorat muß wegen der Schwerlöslichkeit des Baryumchromats der Chromatzusatz unterbleiben. Wenn man aber die kathodische Stromdichte sehr hoch wählt, z. B. in der Weise, daß man aus Platindraht rechteckige Gitter nach Art eines Fensterkreuzes und von gleichem Umfange wie die Anode herstellt und diese als Kathoden benutzt, so erhält man bei $D_A = 0{,}1$ Amp/qcm aus kalt gesättigter Chlorbaryumlösung bei 70 bis 80° das Baryumchlorat mit einer Stromausbeute von 70 bis 65 %, welches, nach fast völliger Erschöpfung des Chlorids, beim Erkalten der Lösung auskristallisiert.

3. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat und Chlor.

a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure).

An der Anode einer wässerigen Lösung, aus welcher der Strom freies Chlor entwickelt, besteht, wie wir sahen, in der Lösung das Gleichgewicht: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H' + Cl' + HOCl$, und das Potential reicht, zumal an glatter Anode, auch zur Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung aus. Diese tritt nun, wie der Versuch[1]) gezeigt hat, bei der Alkalichloridelektrolyse auch dann stets ein, wenn jedes Andringen von kathodischem Alkali in die Anodennähe ausgeschlossen ist. Es entsteht die Frage, welches die Anionen sind, durch deren Entladung der Sauerstoff frei wird. Mit der unterchlorigen Säure sind, wie wir stets sahen, auch ClO' im Gleichgewicht, freilich in der schwach sauren, dicht an der Anode herrschenden Lösung in nur sehr kleiner Menge. Noch geringfügiger ist aber jedenfalls hier die im Wasser vorhandene OH'-Konzentration. Die Wirkung der ClO'-Entladung ist, wie wir wissen, die Chloratbildung. Es hat sich nun gezeigt, daß stets, wenn neben Chlor an einer Anode sich Sauerstoff entwickelt, auch Chloratsauerstoff

[1]) Zeitschr. Elektroch. 6, 597 (1900).

in der Lösung auftritt, und zwar, wenn man von den verdünntesten Chloridlösungen absieht, um so mehr, je erheblicher die dem Chlor sich beigesellende Sauerstoffentwicklung ist. Daraus ergibt sich, daß die ClO'-Entladung jedenfalls auch da, wo kein Hypochloritsauerstoff mit Hilfe kathodischen Alkalis entsteht, stattfinden kann; ihr Umfang wird dann aber offenbar nur gering sein. Daß daneben auch OH' des Wassers in geringerem Umfange entladen werden, ist wahrscheinlich. Je verdünnter nun die Chloridlösung wird, um so mehr muß sich im Elektrolyten an der Anode das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H' + Cl' + HOCl$ zugunsten der unterchlorigen Säure verschieben. Dabei nimmt aber freilich in dem Gleichgewicht $HOCl \rightleftarrows H' + ClO'$ die ClO'-Konzentration nicht in gleichem Maße zu wie die Menge der $HOCl$, da ja auf 1 Mol von dieser stets $1\,H'$ entsteht und die Dissoziation der $HOCl$ herabmindert. Immerhin aber nimmt sie zu, und da gleichzeitig das Anodenpotential steigt, muß der auf Sauerstoffentwicklung entfallende Stromanteil immer größer werden. Zugleich wird aber dadurch auch eine Verminderung der Konzentration des im Elektrolyten um die Anode gelösten freien Chlors eintreten; denn diese hängt vom Partialdruck des Chlors über der Lösung ab, muß also immer kleiner werden, je mehr Sauerstoff sich dem Chlor beimischt. Bei immer stärker werdender Sauerstoffentwicklung hört dadurch allmählich das Anwachsen der ClO'-Konzentration bei fortgesetzter Verminderung der Chloridkonzentration auf, und macht schließlich einer Abnahme Platz. Jetzt wird sicherlich der Strom, dem immer weniger Cl' und ClO' zur Entladung sich bietet, in immer erheblicherem Maße unter Entladung von OH' des Wassers aus der Anode in die Lösung übertreten, d. h. bei immer kleinerer Chloridkonzentration muß die anodische Chloratbildung schließlich wieder abnehmen, während die Sauerstoffentwicklung dauernd steigt.

Wenn nun die Anionen ClO' oder OH' an einer Chlor entwickelnden Anode im Nebenvorgange entladen werden, so verbleiben stets (siehe Gleichung (19)) auf 1 Atom entweichenden Sauerstoffs $2\,H'$ in der Lösung. Diese wird also in der Umgebung einer Chlor entwickelnden Anode stets sauer sein und zwar um so stärker, je mehr Sauerstoff sich dem Chlorgase beimischt. Dadurch wird andererseits aber gerade der Sauerstoffentwicklung kräftig entgegengewirkt.

Der Umfang, welchen diese Nebenerscheinungen an einer Platinanode annehmen, läßt sich ermitteln, wenn man die hierfür zweckmäßig aus Platindrahtnetz bestehende Anode im oberen Teil einer Glasglocke anbringt, welche mit der Öffnung nach unten, in ein sie umgebendes, weiteres Gefäß gestellt und hier von der Kathode umfaßt wird. Die in neutraler Chloridlösung an dieser entstehenden OH' können nur durch Wanderung von unten her in der Glocke bis in die Anodennähe gelangen; hierzu aber gehört beträchtliche Zeit. Untersucht man die Anodenvorgänge, ehe das von der Kathode kommende OH' bis nahe an die Anode vorgedrungen ist, so treten die anodischen Erscheinungen unbeeinflußt durch das kathodische Alkali hervor. An einem 30 qcm großen Platindrahtnetz ergab sich bei 1 Ampere und mit etwa 1,5 Amp.-Std. das Folgende, wenn das Volumen der Anodenlösung bis zum untersten Niveau der Anode 180 bis 200 ccm betrug.

Konzentration des Elektrolyten KCl	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung	Nach dem Versuch betrug dicht unter der Anode die Konzentration der freien Säure
3,16—3,04-n	0,09	0,0001-n
1,96—1,92-n	0,20	0,0007-n
1,47—1,42-n	0,43	0,0014-n
0,98—0,92-n	1,20	0,0024-n
0,48—0,43-n	3,15	0,005-n
0,30—0,22-n	6,3	0,01-n

Ist der Elektrolyt von vornherein nicht neutral, sondern sauer, so wird die im Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H' + Cl' + HOCl$ vorhandene Menge $HClO$ und auch die ClO'-Konzentration vermindert. Aber selbst in mäßig verdünnter Salzsäure treten noch leicht nachweisbare Mengen Sauerstoffs an der Anode auf; unter Bedingungen, welche den für die oben angeführten Versuche geltenden entsprachen, wurde gefunden:

Konzentration der Salzsäure	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung
1,09 bis 0,99-*n*	0,0
0,49 bis 0,36-*n*	0,9
0,30 bis 0,21-*n*	4,9

Die anodische Sauerstoffentwicklung ist auch in Salzsäurelösungen stets mit einer Bildung von Chloratsauerstoff verbunden, wie es ja oben schon als Stütze für die Annahme angeführt wurde, daß es sich hierbei stets um eine ClO'-Entladung handle. Der Verlauf der Elektrolyse verdünnter Salzsäure zwischen zwei einander gegenübergestellten Platinblechen wird durch folgende von HABER und GRINBERG[1]) bei 0,02 Amp/qcm und bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten Angaben erläutert; sind die Platinbleche glatt, so ist die Cl'-Verarmung an ihnen stärker als an einem Drahtnetz, während die an platinierter Anode gefundenen, in Klammern stehenden Ergebnisse denen am Drahtnetz näher kommen dürften.

Konzentration der Salzsäure	% der Stromarbeit zur Bildung von Chloratsauerstoff	% der Stromarbeit zur Bildung von Sauerstoffgas
1,0-*n*	1,04 [0,0]	0,9 [0,0]
0,33-*n*	6,54 [2,1]	9,7 [3,2]
0,1-*n*	34,62 [5,5]	34,41 [5,5]
0,033-*n*	26,50 [4,1]	53,6 [31,3]

Der auf Chlorsäurebildung entfallende Stromanteil nimmt also mit fortschreitender Verdünnung der Salzsäure zunächst zu, um dann bei der verdünntesten der untersuchten Lösungen wieder kleiner zu werden, während die Sauerstoffentwicklung dauernd an Umfang zunimmt. Diese dürfte jetzt, gemäß den oben gegebenen Überlegungen, zum überwiegenden Teil durch Entladung der OH' des Wassers veranlaßt sein. Man wird hieraus schließen dürfen, daß mit steigender Temperatur die Verhältnisse an der Anode für die Entladung von OH' günstiger werden als für die der ClO'. Bei höherer Temperatur wird unter sonst gleichen Bedingungen die Chlorsäurebildung geringer und die Sauerstoffentwicklung höher.

Die anodische Sauerstoffentwicklung tritt noch bei der Elektrolyse etwa 23prozentiger Salzsäure ein; die sehr kleinen Mengen hierbei sich entwickelnden Sauerstoffs sind freilich gasanalytisch nicht mehr festzustellen, sie machen sich aber noch dadurch bemerkbar, daß sie die Chlorwasserstoffbildung in dem aus solcher Salzsäure entwickelten Chlorknallgase verzögern; das aus einer mehr als 23prozentigen Säure abgeschiedene Chlor erweist sich aber auch in dieser Hinsicht als völlig rein[2]).

Die starke anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäuren hat zur Folge, daß die Zersetzungsspannung für sie ebenso hoch liegt,

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 16, 221, 344, 346 (1898). In der Zusammenstellung sind nur die mit der kleinsten der von HABER nnd GRINBERG benutzten Stromdichten erzielten Ergebnisse angegeben, da die sehr hohen Stromdichten 0,2 und 2,0 Amp/qcm die Verarmungserscheinungen im Elektrolyten und die Adsorptionsverhältnisse an der Anode in zurzeit noch nicht gut zu übersehender Weise beeinflussen können.

[2]) R. BUNSEN, Pogg. Ann. 100, 66 (1857).

wie sie für Sauerstoffsäuren gewöhnlich gefunden wird: z. B. für 0,03-*n*-*HCl* bei 1,67 Volt, während sie für 1,0-*n*-*HCl* 1,31 Volt beträgt[1]).

Die hier etwas eingehender geschilderten primären Anodenvorgänge bei der Elektrolyse sehr verdünnter Alkalichlorid- bzw. Salzsäurelösungen haben eine beträchtliche praktische Bedeutung. Wie oben (S. 370) gezeigt, hat die Anwendung von Kohle statt Platin als Anodenmaterial bei der Chloridelektrolyse zur Folge, daß auch bei Benutzung eines konzentrierten Elektrolyten doch nur eine verdünnte Lösung in den Poren der Anode der Elektrolyse unterliegt. Je größer und zugänglicher die Poren sind, um so mehr findet, wie wir sahen, in ihnen Elektrolyse statt. Es wird also an Kohlenanoden aus einer Chlorionen enthaltenden Lösung mehr Sauerstoff anodisch entweichen, und eine anfangs neutrale Chloridlösung wird sich stärker ansäuern als an Platin unter sonst gleichen Bedingungen.

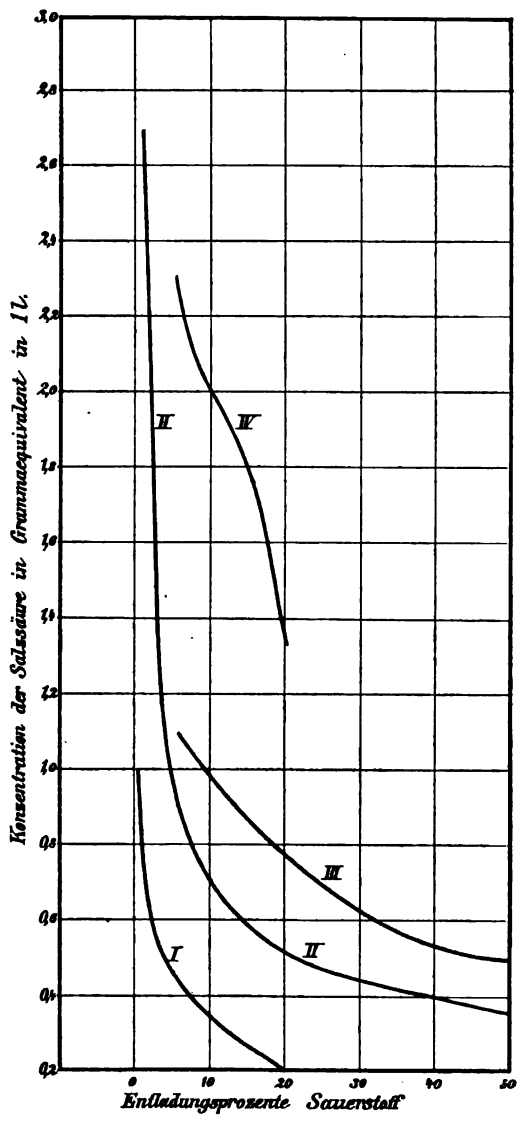


Fig. 99.

Dies erläutern zunächst die folgenden Beobachtungen[2]), welche bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen an Kohlenanoden gemacht wurden. In einem als Diaphragma dienenden rechteckigen Kasten auf poröser Tonmasse wurden 400 ccm Salzsäure mit 3 Ampere an 1 qdm Oberfläche bietenden Kohlenanoden, also mit 0,033 Amp./qcm, längere Zeit bei 18 bis 29° elektrolysiert. Dabei entwickelt sich Chlor, und H' wandern aus dem Anodenraum aus, d. h. die Konzentration der Salzsäure nimmt ab. Damit steigt der Sauerstoffgehalt im Anodengase; statt des Sauerstoffs tritt aber mehr oder weniger Kohlendioxyd auf. Da 1 Volumen CO_2 aus 1 Vol. O_2 entsteht, letzteres aber die gleiche Stromarbeit wie die Abscheidung von 2 Vol. Cl_2 erfordert, ergibt sich, wenn ein Gasgemenge dem Volumen nach a% Cl_2, b% CO_2 und c % O_2 enthält, die zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte prozentische Stromarbeit s (unter Vernachlässigung anderer Oxydationsprodukte der Kohle) nach 100 : $s = a + 2(b + c) : 2(b + c)$, zu

$$s = \frac{100 \cdot 2(b + c)}{a + 2(b + c)} .$$

[1]) M. Leblanc, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299 (1891).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 1085 und 1086 (1901).

Die für verschiedene Kohlenarten bei allmählich abnehmender Salzsäurekonzentration so gefundenen Werte der Sauerstoffentwicklung sind durch die Kurven in Fig. 99 wiedergegeben. Kurve I stellt zum Vergleich die oben angegebenen, von HABER und GRINBERG gefundenen Werte für glattes Platin dar, Kurve II bezieht sich auf eine sehr dichte Retortenkohle, Kurve III auf eine viel porösere und angreifbarere Kunstkohle, und Kurve IV wurde mit einer Kohle erhalten, welche dem Augenschein nach von vielen größeren und kleineren Hohlräumen durchsetzt war. Hier ist, wie man sieht, schon eine sehr bedeutende Kohlensäureentwicklung vorhanden, wenn die Salzsäure in der Umgebung der Anode noch 2-normal ist, und in 1-normaler Salzsäure ist die Kohlensäuremenge auch an den anderen Kohlen beträchtlich.

Elektrolysiert man in analoger Weise eine starke, neutrale Alkalichloridlösung und hält durch häufige Neutralisierung des kathodisch entstehenden Alkalis hier die Neutralität tunlichst aufrecht, so beobachtet man z. B. bei den für die Kurve II und III benutzten Kohlen bei 78 bis 80° im Verlauf längerer Elektrolyse 2 bzw. 9 % CO_2 im Anodengase, und daß nach dem Durchgang von 28 Ampere-Stunden die Anodenlauge durch freie Säure 0,046- bzw. 0,32-normal ist, während sie in bezug auf den Chloridgehalt noch etwa 3-normal ist. Der von der Theorie (S. 364, 370 u. 371) angezeigte Einfluß der Stromdichte und der Temperatur auf den Verlauf der anodischen Sauerstoffentwicklung, also auch auf denjenigen der anodischen Ansäuerung neutraler Chloridlösungen an Kohlenanoden wird durch folgende Versuche[1]) erläutert, bei denen während einer längeren in der eben beschriebenen Weise durchgeführten Elektrolyse einer starken Chlornatriumlösung die Versuchsbedingungen mannigfach gewechselt wurden.

Anodenkohle von der gleichen Art wie für Kurve III in Fig. 99				Sehr harte und widerstandsfähige Kunstkohle			
Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Ampere	% CO_2 im Anodengase[2])	Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Ampere	% CO_2 im Anodengase[2])
1	20	3,0	4,2	1	84	3,0	5,3
$1^1/_2$	23	3,0	4,8	2	76	3,0	3,4
$2^3/_4$	83	3,0	35,9	3	85	3,0	4,3
$3^1/_4$	81	3,0	27,2	$3^1/_2$	84	3,0	4,4
$3^1/_2$	—	3,0	24,7	$4^3/_4$	80	1,1	8,4
4	79	3,0	21,7	$5^1/_2$	80	1,1	8,6
$4^1/_2$	83	3,0	25,2	$6^1/_4$	80	6,0	3,2
$5^1/_2$	82	1,0	74,2				
6	83	1,0	74,4				
7	84	6,0	13,5				
$7^1/_4$	81	6,0	12,4				
$8^1/_2$	18	3,0	2,8				
$9^1/_2$	19	3,0	4,5				

Je mehr man also durch hohe anodische Stromdichte die Elektrolyse an die Außenfläche der Anode verlegt, und je mehr man durch niedrige Temperatur die Mitentladung der OH' des Wassers ausschließt, mit um so besserer Stromausbeute und in um so höherer Reinheit gewinnt man das Chlor, um so schwächer ist die Ansäuerung des Elektrolyten an der Anode. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen reichliche Mengen Chloratsauerstoff zugleich mit der Salzsäure, bei hoher Temperatur (80 bis 100°) aber, bei welcher wir auch an Platinanoden bei

[1]) Zeitschr. Elektroch. 7, 1089 (1901).
[2]) Die Sauerstoffentwicklung war stets ganz gering.

der Salzsäureelektrolyse die Chlorsäurebildung sehr stark vermindert sahen, ist sie an Kohlenanoden meist verschwindend klein.

Erinnert sei hier daran, daß Salzsäurebildung an Kohlen auch eintreten muß, wenn diese zu stark bituminös oder etwa durch Paraffin usf. ihrer Porosität beraubt sind. Solange das kathodische Alkali von der Anodenlauge fern bleibt, muß diese durch die Chlorierung solcher wasserstoffhaltigen Verbindungen sauer werden, und zwar ohne entsprechende anodische Sauerstoffentwicklung, während, wie wir sahen (S. 372), bei freier Vermischung von Kathoden- und Anodenlösung eine anfangs neutrale Chloridlösung durch jenen Vorgang alkalisch wird.

b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkalihydrat.

Durch Elektrolyse kann man Chlor ohne weiteres sowohl aus der Salzsäure wie auch aus den Lösungen von Metallchloriden gewinnen. Letzteres wird, wie oben gezeigt, z. B. bei der Gewinnung von Nickel oder Zink aus ihren Chloridlösungen technisch betrieben, das Chlor dann aber häufig zur Aufschließung neuen Ausgangsmaterials verwendet. Salzsäure wird zurzeit technisch nicht elektrolysiert[1]), weil das einzige hierbei an der Kathode entstehende Produkt, der Wasserstoff, keinerlei ausgedehnte Verwendung findet, also seinerseits die Elektrolyse nicht bezahlt macht, während die wässerige Lösung der Alkalichloride unmittelbar bei der Elektrolyse außer dem Chlor die für die ganze chemische Industrie überaus wichtigen Alkalihydrate liefert.

Damit dies geschehen kann, muß die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen so geleitet werden, daß die kathodischen Produkte von den anodischen möglichst getrennt bleiben. Man darf dabei nicht vergessen, daß es in erster Linie der gasförmige Wasserstoff ist, welcher das an der Kathode zugleich mit ihm entstehende Alkali sehr schnell mit anderen von ihm berührten Teilen des Elektrolyten vermischt. Es sind wesentlich drei Wege, auf denen man bisher technisch das genannte Problem durchgeführt hat:

1. Man umschließt den Anodenraum und trennt ihn vom Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma, Diaphragmenverfahren.

2. Man ordnet die Elektroden so an, daß eine nichtleitende, nicht poröse Scheidewand die gegenseitige Vermischung von Kathoden- und Anodenlaugen verhindert, während die von den Elektrodengasen nicht getroffenen Flüssigkeitsschichten frei miteinander in Verbindung stehen. Von den vielerlei nach diesem Grundsatz denkbaren Konstruktionen benutzt die Technik bisher nur die als Glockenverfahren bezeichnete Ausführungsform.

3. Man vermeidet überhaupt das Entstehen von Alkalihydrat und Wasserstoff an der Kathode, indem man als Material für diese Quecksilber anwendet, und zersetzt das an der Kathode entstandene Alkalimetallamalgam außerhalb der eigentlichen Zelle durch Wasser, unter Rückgewinnung des Quecksilbers und Bildung von Alkalihydrat; Quecksilberverfahren.

Nach diesen verschiedenen Verfahren gewinnt man verhältnismäßig einfach aus Alkalichloriden gleichzeitig Alkalihydrat und Chlor, welch letzteres man durch Überführung in Chlorkalk oder durch Verflüssigung transportfähig macht. Vor Einführung der Elektrolyse wurden diese wichtigen Erzeugnisse der chemischen Großindustrie auf verhältnismäßig umständlichen Wegen rein chemisch dargestellt, die Alkalihydrate vor allem stets erst durch die Kaustizierung zunächst bereiteter Karbonate. Man hat daher geglaubt, daß die Elektrolyse sehr bald die älteren Gewinnungsarten von Alkali und Chlor verdrängen würde. Dies ist aber bisher

[1]) Versuche, die Salzsäure zur elektrolytischen Chlordarstellung zu benutzen s. F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. 2, 57 (1895); G. v. Knorre und M. Pückert, D. R. P. 83565 (1895).

nur teilweise eingetreten und wird sich in der nächsten Zukunft kaum wesentlich anders gestalten als bisher.

So groß der Vorteil nämlich ist, welchen die Elektrolyse durch die Möglichkeit bietet, gleichzeitig Chlor und Alkali darzustellen, so liegt hierin doch zugleich der große Nachteil, daß man diese beiden Produkte hierbei stets in äquivalenter Menge gewinnen muß. Die Verwendungs- und Absatzgebiete beider sind aber sehr verschieden, und zwar verbraucht die Technik viel weniger Chlor als Alkali. Während früher der Chlorkalk als Nebenprodukt beim Leblancschen Sodaverfahren aus der dabei gewonnenen Salzsäure in dem je nach den Marktverhältnissen erforderten Umfange hergestellt wurde, und zwar vor Eintritt der Elektrolyse in den Wettbewerb etwa 1 Tonne desselben neben 2 bis 3 Tonnen Soda, so müßten, sollte die Alkalibereitung, und zwar auch die der kohlensauren Alkalien, allein auf dem Wege der Elektrolyse geschehen, auf die gleiche Menge Soda etwa 5 Tonnen Chlorkalk bereitet werden. Für so große Mengen desselben aber besteht zurzeit keine Verwendung.

Es haben sich daher die Verhältnisse so entwickelt, daß die Elektrolyse den weitaus größten Teil der von der Industrie verlangten Chlorproduktion bestreitet und die dieser entsprechende Alkalimenge liefert. Diese deckt noch nicht völlig die an kaustischem Alkali vom Markt geforderten Mengen. Das Bestreben der elektrolytisch arbeitenden Fabriken, in immer vollständigerem Maße die Bedürfnisse der Industrie nach kaustischem Alkali ihrerseits zu befriedigen, hat zurzeit schon eine Überproduktion an Chlorkalk herbeigeführt, welche zunächst die weitere Ausdehnung der elektrolytischen Betriebe zurückhält und diese nötigt, nach neuen Verwendungsgebieten ihres Chlors, wie z. B. der Chlorierung organischer Stoffe, Umschau zu halten. Welchen Umfang die Verwendung des Chlors in der technischen organisch-chemischen Synthese besitzt, erläutert die Tatsache, daß in der Badischen Anilin- & Sodafabrik eine mit 4000 Pferdestärken arbeitende Anlage zur Chlornatriumelektrolyse nach dem Diaphragmenprozeß in Betrieb ist, deren Chlorproduktion zum größten Teil zur Erzeugung der für die Herstellung künstlichen Indigos erforderlichen Mengen von Monochloressigsäure und Natriumhypochlorit benutzt wird. Endlich wird ein recht beträchtlicher und stetig zunehmender Teil des elektrolytisch erzeugten Chlors nach sorgfältiger Trocknung verflüssigt[1]) und gelangt in eisernen Flaschen zum Transport, um den Chlorbedarf kleinerer Fabriken zu decken.

Daß man etwa auch die Soda aus elektrolytisch erhaltenem Natron ökonomisch bereiten könnte, ist wohl ausgeschlossen, da der Ammoniaksodaprozeß diese Verbindung in sehr rationeller und billiger Weise herzustellen gestattet. Die Ammoniaksoda ist — wenigstens in Deutschland — auch die einzige Quelle für Ätznatron außer der Elektrolyse. Der ältere Leblanc-Prozeß aber, nach welchem noch 1895 auch in Deutschland und Österreich mehrere der bedeutendsten Werke arbeiteten, ist heute — mit Ausnahme einiger großen englischen Fabriken — ganz aufgegeben, da der besondere Vorzug, daß er das Natrium des Kochsalzes als Alkali lieferte, daß aber dessen Chlorgehalt in Gestalt von Salzsäure gewonnen und aus dieser leicht in freiem Zustande abgeschieden werden konnte, mittels der Elektrolyse viel einfacher und günstiger erreicht wird, zumal diese statt des kohlensauren das wertvollere kaustische Alkali unmittelbar gewinnen läßt.

Das Kalihydrat wurde früher durch Kaustizierung von Kaliumkarbonat hergestellt. Da aber gerade dessen Herstellung aus Chlorkalium mancherlei Schwierigkeiten bietet, so war es zunächst die Herstellung von Ätzkali, welche von der Elektrolyse vollständig in die Hand genommen wurde. Eine gegebene Strommenge liefert mehr kg Ätzkali als Ätznatron, an Spannung braucht die Herstellung

[1]) Über das hierbei jetzt meist benutzte, von der Badischen Anilin- & Sodafabrik ausgearbeitete und im größten Maßstabe durchgeführte Verfahren vgl. D. R. P. 50329 (1888).

beider etwa den gleichen Betrag; es bedarf daher eine bestimmte Gewichtsmenge Ätzkali zu ihrer elektrolytischen Darstellung eines kleineren Betrages an elektrischer Energie als die gleiche Menge Ätznatron. Da Deutschland ja allein im Besitz großer Kalilager ist, hat sich hier am frühesten das technische Interesse der Ausbildung der elektrolytischen Chlor- und Alkalibereitung zugewandt und hat hier dieses Problem seine erste technische Lösung gefunden. Die weitere Entwicklung der Verfahren hat aber sehr bald gezeigt, daß auch die Darstellung von Ätznatron sehr wohl ökonomisch möglich ist, sofern für das gleichzeitig erhaltene Chlor genügende Verwendung besteht. Zurzeit gelangen schon sehr beträchtliche Mengen elektrolytisch gewonnenen Ätznatrons auf den Markt, wenngleich der größere Teil desselben noch für absehbare Zeit durch Kaustizieren von Ammoniaksoda dargestellt werden dürfte.

Als drittes Hauptprodukt liefert die Elektrolyse der Alkalichloride außer Chlor und Alkalihydrat stets Wasserstoff, dessen Menge im allgemeinen der aufgewandten Strommenge entspricht. Eine größere Anzahl von Werken läßt heute noch den Wasserstoff unbenutzt in die Atmosphäre entweichen. Würde er aus offenen Gefäßen sich frei entwickeln, so würde er große Mengen alkalischer Chloridlösung in feinsten Tröpfchen überall in die Umgebung der Bäder verspritzen. Man pflegt daher auch die Kathodenräume der Bäder abzudecken und den Wasserstoff aus wenigen Rohren austreten zu lassen, wodurch der genannte Übelstand sehr vermindert wird. Es ist nun auch leicht, den Wasserstoff durch Rohrleitungen an Stellen zu führen, wo er Verwendung findet. Größere Fabriken führen ihn ihren eigenen Leuchtgasanstalten zu und benutzen ihn als Brenngas in ihren Laboratorien. An anderen Stellen wird er verdichtet, um im komprimierten Zustande, z. B. zur Füllung von Luftballons (S. 191), zu dienen. In sehr eigenartiger Weise findet der bei der Alkaligewinnung frei werdende Wasserstoff in dem oben (S. 328) beschriebenen Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne unmittelbar an der Kathode Verwendung, indem er, wenn diese aus Kupfer besteht, zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen dient.

Die Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen liefert stets mehr oder weniger verdünnte wässerige Lösungen von Alkalihydraten, und diese bedürfen immer des Eindampfens, also des Dampfes. Hier liegt also eine Fabrikation vor, welche durchaus nicht allein auf billige Wasserkräfte angewiesen ist, sondern auch mit billigen Kohlen erfolgreich arbeiten kann (S. 34). In der Tat wird die elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor heute vielfach fern von großen Wasserkräften an Orten, wo billige Kohlen zur Verfügung stehen, mit gutem Erfolge betrieben.

Die Ausgangsmaterialien für die technische Alkalichloridelektrolyse sind das wesentlich aus Karnallit gewonnene Chlorkalium und das in Gestalt von natürlich vorkommendem Steinsalz oder in natürlichen Salzsolen zur Verwendung gelangende Chlornatrium.

Das Chlorkalium wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade von 80 bis 99 % *KCl* in den Handel gebracht. Die Hauptverunreinigung ist Chlornatrium. Dieses würde bei der Elektrolyse dem Kalihydrat einen gewissen Gehalt an Natronhydrat erteilen. Da aber die Hauptmenge des Kalihydrats zur Bereitung der Kaliseife, der Schmierseife, dient, und diese schon bei einem Gehalt von 2 % an Natronhydrat im Kalihydrat körnige Ausscheidungen von Natronseifen bekommt, wendet man zweckmäßig tunlichst reines Chlorkalium an. Das tatsächlich zur Elektrolyse benutzte Chlorkalium darf höchstens 1 % *NaCl* enthalten, enthält aber in Wirklichkeit[1]) nur etwa 0,6 % *NaCl*, manchmal wohl auch noch etwas weniger. Als weitere uud zwar hier sehr beachtenswerte Verunreinigung des Chlorkaliums kommt ein kleiner Gehalt von Sulfaten in Frage, ferner geringe

[1]) Nach gütiger Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. Precht, Neu-Staßfurt.

Mengen von Calcium und Magnesium. Der SO_4-Gehalt des Chlorkaliums dürfte 0,1 bis 0,04 % betragen.

Über den Grad der Reinheit des natürlichen Steinsalzes geben folgende Analysen von Staßfurter Steinsalz Auskunft:

	$NaCl$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCl_2$
1.	99,73	Spur	0,27	—	Spur
2.	98,55	—	1,49	0,23	—
3.	98,42	0,24	0,99	—	0,53

An vielen Stellen treten Salzsolen zutage, welche meist nur verdünnt sind, z. B. 1,5 bis 3 % $NaCl$ enthaltend, und dann durch Gradieren konzentriert werden, und nur selten so stark sind, daß sie ohne weiteres zur Elektrolyse sich eignen. Letzteres könnte z. B. von der Reichenhaller Edelsole gelten, welche 22,44 % $NaCl$, 0,18 % $MgCl_2$ und 0,42 % $CaSO_4$ enthält, tatsächlich aber nicht elektrolytisch verarbeitet wird. Sehr oft enthalten die Solen erheblich größere Mengen Calcium- und Magnesiumsalze als diese im Verhältnis zum Chlornatrium, dann dürften sie aus den gleich zu erörternden Gründen kaum für elektrolytische Zwecke verwendbar sein, für welche von natürlichen Solen wohl nur die reinsten erfolgreiche Verwendung finden können.

Die Elektrolyse verlangt sehr reine Lösungen der Alkalichloride. Würden z. B. die scheinbar unwesentlichen Mengen von Sulfaten, wie sie das Chlorkalium enthält, in die Zersetzungszellen mit übergehen, so würde sich bald, da, wie wir noch sehen werden, die Salze im Betriebe immer nur teilweise umgewandelt und alsdann wieder ergänzt werden, das Sulfat in den der Elektrolyse unterworfenen Salzlösungen immer mehr anreichern. Das aber würde sehr bald eine starke Gefährdung der Anodenkohlen zur Folge haben. Das SO_4'' wandert mit den Cl' in die Poren der Kohle ein. Hier wird Cl' entladen zu freiem Chlor, und dies entweicht, daneben entwickelt sich auch Sauerstoff und hinterläßt H', welche mit SO_4'' freie Schwefelsäure bilden. Durch weiteres Einwandern der SO_4'' entsteht immer mehr freie Schwefelsäure in der Kohle, die Lösung in der Kohle wird immer besser leitend. Dadurch wird das Eindringen des Stromes in die Poren der Kohle und die Bevorzugung der in ihnen vorhandenen Lösung für die Elektrolyse begünstigt. An dieser beteiligen sich dann immer mehr SO_4'', und immer weniger die stets in verhältnismäßig kleiner Menge in den Poren der Kohle verweilenden Cl', die anodische Sauerstoffentwicklung wird sehr lebhaft und zerstört sehr bald auch die besten Anodenkohlen. Da durch die Elektrolyse die SO_4'' aus den Poren der Kohle nicht verschwinden, sondern sie sich hier durch Zuwanderung immer anreichern, so können schon kleine SO_4''-Mengen in der angegebenen Richtung sehr schädlich wirken, und sie sind daher stets vor der Elektrolyse aus den Lösungen des frischen Salzes zu entfernen. Das geschieht durch einen Zusatz von Chlorbaryum; erst nach dem Absetzen des gefällten Baryumsulfats gelangen die Chlorkaliumlösungen zur Elektrolyse.

Das Chlornatrium enthält neben Sulfaten stets nicht ganz unerhebliche Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen. Würden diese zur Elektrolyse gelangen, so würden entweder alsbald oder nach kurzer Anreicherung dieser Basen in den dem Betriebe unterworfenen Salzen Kalk- und Magnesiahydrat in der erhaltenen Alkalilauge sich abscheiden. Ein gewisser Teil des Stromes würde also statt des gewünschten Natriumhydrats diese wertlosen Stoffe liefern. Man muß daher diese vor der Elektrolyse aus den derselben zuzuführenden Salzen in billiger Weise abscheiden. Dies geschieht durch Sodazusatz zur Lösung des Chlorids, worauf mit Chlorbaryum das Sulfat zu entfernen ist. Erst so gereinigte Laugen gelangen zur Elektrolyse. Es liegt auf der Hand, daß je reineres Steinsalz oder je reinere Salzsole von der Natur zur Verfügung gestellt wird, um so einfacher und billiger der Betrieb zu gestalten ist.

c) Das Diaphragmenverfahren.

α) Allgemeines. Die Möglichkeit, bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung die Hauptprodukte des Leblanc-Prozesses, Soda und Chlor herzustellen, wies W. HEMPEL[1]) 1889 durch Versuche im kleinen nach. Inzwischen war aber die Industrie bereits in lebhafter Tätigkeit, diese Elektrolyse technisch durchzuführen. Im Jahre 1885 schon hatte die Firma MATTHES & WEBER in Duisburg das für die Durchführung des Diaphragmenverfahrens grundlegende Problem der Herstellung eines für den beabsichtigten Zweck chemisch und mechanisch dauerhaften Diaphragmas gelöst[2]), indem sie einen Weg fand, aus dem gegen Alkali und Chlor chemisch gleich widerstandsfähigen Portlandzement sehr feste Diaphragmen von guter Porosität herzustellen. Mit Hilfe derselben wurde dann unter Leitung von STROOF in Griesheim das Diaphragmenverfahren in fünfjährigen Versuchen so durchgebildet, daß 1890 die erste größere Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor in Betrieb gesetzt werden konnte[3]). Das Verfahren hat sich dauernd bewährt und ist allmählich an verschiedenen anderen Orten eingeführt worden. Die zu seiner Durchführung 1895 gegründete Gesellschaft GRIESHEIM-ELEKTRON betreibt große Werke in Griesheim, Rheinfelden und Bitterfeld, welche der Schätzung nach insgesamt mit gewiß 5000 bis 6000 Pferdestärken Alkali und Chlor produzieren, und ihr Verfahren bei anderen Fabriken, z. B. der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK u. a. im großen Maßstabe eingeführt haben. Man wird kaum zu hoch greifen, wenn man annimmt, daß in Deutschland insgesamt 13000 Pferdestärken auf dieses Verfahren verwendet werden.

In Frankreich ist ein von dem Griesheimer in mancher konstruktiven Hinsicht abweichendes Verfahren von OUTHENIN, CHALANDRES FILS & Co. und COLAS & GÉRARD[4]) ausgearbeitet worden, nach welchem einige größere, an Wasserkräften aber fern von Kohlen gelegene Werke der Schweiz und Savoyens eine Zeitlang gearbeitet haben, allem Anschein nach aber ohne dauernden ökonomischen Erfolg, da sie ihren Betrieb wieder eingestellt haben.

Nach einem besonderen Verfahren von HARGREAVES & BIRD wird der Diaphragmenprozeß in kleinerem Umfange in England seit kurzem ausgeführt. Die anfangs vorhandenen Schwierigkeiten scheinen seit 1901 überwunden, seit welcher Zeit die ELECTROLYTIC ALKALI Co. in Middlewich, Cheshire, das genannte Verfahren mit etwa 700 Pferdestärken betreibt[5]).

In sehr erheblichem Umfange wird der Diaphragmenprozeß auch in Nordamerika durchgeführt, wo wesentlich die poröse Asbestdiaphragmen benutzenden Arbeitsweisen von CARMICHAEL[6]), LE SUEUR[7]) und Mc. DONALD[8]) im Gebrauch sind. Insbesondere wird hier dieser Prozeß von sehr großen Zellstoff- und Papierfabriken betrieben, welche allerdings dabei ausschließlichen Wert auf das Chlor legen, und dieses zur Gewinnung von Bleichlauge durch entgegenrieselnde Kalkmilch leiten (vgl. S. 373), während das an der Kathode gewonnene Alkali vielfach in die Flußläufe abgehen gelassen wird[9]). Eine derartige Arbeitsweise ist nur dort möglich, wo natürlich vorkommende Salzsole ein nahezu kostenlos zu erhaltendes Ausgangsmaterial liefert, und in wenig bewohnten Gegenden eine derartige Verunreinigung der Flüsse noch erträglich ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2475 (1889).
[2]) D. R. P. 34888 (1886).
[3]) G. LUNGE, Zeitschr. angew. Ch. 1896, 519.
[4]) Zeitschr. Elektroch. 7, 843 (1901).
[5]) BERND, Zeitschr. Elektr. 8, 213 (1902).
[6]) Americ. Pat. 518710; Zeitschr. Elektoch. 1, 213 (1894).
[7]) Zeitschr. Elektroch. 1, 140 (1894); 4, 215 (1897); 5, 29 (1898).
[8]) Vgl. L. ROSTOSKY, Zeitschr. Elektroch. 11, 22 (1905).
[9]) Vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 366 (1903).

β) Theoretische Grundzüge des Diaphragmenverfahrens mit ruhendem Elektrolyten. Das Diaphragmenverfahren ist seiner Natur nach nur in begrenztem Umfange eine Lösung des Problems der Alkalichloridelektrolyse mit getrennten Elektrodenprodukten. Denn wenn auch das Diaphragma eine räumliche Scheidung von Anoden- und Kathodenraum herbeiführt, so muß es doch zugleich porös sein, damit der in seinen Poren vorhandene Elektrolyt den Strom durch das Diaphragma hindurchzuleiten vermag. Würde nun das im Kathodenabteil entstehende Alkali gar nicht an der Stromleitung teilnehmen, so könnte es sich hier so gut wie ohne Verlust ansammeln. Tatsächlich ist das OH' des in der Lösung sich ansammelnden Alkalis durch seine große Wanderungsgeschwindigkeit aber in hervorragendem Maße zum Transport negativer Ladungen befähigt; es wird daher einen mehr oder weniger bedeutenden Teil des Transportes des Stromes vom Kathoden- in den Anodenabteil übernehmen und damit dort verschwinden. Dadurch aber muß die Stromausbeute an Alkali sich vermindern. Da das in den Anodenraum eindringende OH' hier Chlor verbraucht, wird auch die Ausbeute an diesem verkleinert.

γ) Die Stromausbeute an Alkali[1]). Zwei Elektrolyte beteiligen sich (S. 65) an der Überführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge im Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten, welche sie in der Lösung besitzen. Bei zwei so stark elektrolytisch dissoziierten Stoffen, wie es die Chloride und Hydrate von Alkalimetallen sind, wird die gegenseitige Beeinflussung ihrer Dissoziation eine so weit gleichartige sein, daß wir das Verhältnis der Leitvermögen in der gemischten Lösung annähernd gleich dem Verhältnis derjenigen Leitfähigkeiten setzen können, welche einerseits das Chlorid, andererseits das Hydrat geben würden, wenn jedes für sich in der gleichen Konzentration wie in der gemischten Lösung vorhanden wäre. Sei ursprünglich, ehe Alkali an das Diaphragma gelangt, zur Überführung einer gewissen Elektrizitätsmenge durch einen dem Diaphragma parellelen Querschnitt 1 Äquivalent Alkalichlorid notwendig, so werden, wenn Alkali dem Chlorid am Diaphragma sich beimischt, x Äquivalente desselben an der Stromüberleitung in das Diaphragma teilnehmen, und ebensoviel Äquivalenten Chlorid diese Tätigkeit abnehmen, so daß von diesem noch $(1 - x)$ Äquivalente dieselbe besorgen. Ist $\varkappa_1$ das spezifische Leitvermögen, welches das Chlorid aufweisen würde, wenn es unter sonst gleichen Bedingungen allein in der Lösung wäre, und $\varkappa_2$ die entsprechende Größe für das Hydroxyd, so ist sehr angenähert das Teilungsverhältnis

$$(\varepsilon) \qquad \frac{1-x}{x} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}} \quad ,$$

wenn c_1 die Konzentration, γ_1 den Dissoziationsgrad und Λ_{∞_1} das maximale molekulare Leitvermögen des Chlorids und die Werte mit dem Zeichen $_2$ die entsprechenden Größen für das Hydroxyd bedeuten. Es ergibt sich:

$$(\zeta) \qquad x = \frac{1}{1 + \dfrac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}}} \quad .$$

In der Zeit, in welcher an der Kathode ein Äquivalent Alkali entsteht, wandern, wenn dann zunächst nur das Chlorid die Stromleitung durch das Diaphragma übernimmt, nur n Äquivalente Chlorion aus dem Kathodenraum fort, wenn n die Überführungszahl des Chlorions in dem betreffenden Chloride ist, und $(1 - n)$ Alkali-Kationen wandern vom Anodenraume her ein, und geben zusammen mit den von den n Chlorionen verlassenen Alkali-Kationen das eine Äquivalent derselben, welches zusammen mit den an der Kathode aufgetretenen OH' das Hydroxyd

[1]) F. Foerster und F. Jorre, Zeitschr. anorg. Ch. 23, 158 (1899).

ausmacht. Da nun auf ein Äquivalent entstehendes Alkalihydrat nur n Äquivalente Chlorid verschwinden, nimmt das Alkali schneller im Kathodenraum zu als das Chlorid ab. Andererseits ist ja Λ_{∞_2} sehr erheblich größer als Λ_{∞_1} (S. 80), d. h. in dem Bruch $\frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}}$ wächst im Verlauf der Elektrolyse der Nenner sehr viel schneller als der Zähler abnimmt. Der Wert des Bruches wird im gleichen Maße kleiner, also derjenige von x immer größer, d. h. der Anteil des Hydroxyds an der Stromüberführung in das Diaphragma hinein nimmt schnell zu mit der Konzentration des Hydroxyds. Dadurch aber wird die Stromausbeute an Alkali in immer stärkerem Maße vermindert, je konzentrierter durch die Elektrolyse das Alkali im Kathodenraume wird.

Würde die Stromleitung allein durch das Hydroxyd erfolgen, so würden, wenn n' die Überführungszahl des Hydroxyds ist, in der Zeit, in welcher ein Äquivalent Hydroxyd an der Kathode entsteht, n' Äquivalente Hydroxyd durch das Diaphragma auswandern, und die Stromausbeute A in dieser Zeit wäre:

$$(\eta) \qquad A = 1 - n' \quad .$$

Wenn nun statt eines Äquivalentes Alkali an der Stromleitung nur der Bruchteil x teilnimmt in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Alkali entsteht, so ist in dieser Zeit die Stromausbeute

$$(\vartheta) \qquad A = 1 - x n' \quad .$$

Setzt man hier den oben gefundenen Wert von x ein, nimmt in erster Annäherung $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1$ an, und bezeichnet das für gegebene Temperatur konstante Verhältnis $\frac{\Lambda_{\infty_1}}{\Lambda_{\infty_2}}$ mit a, so erhält man

$$(\iota) \qquad A = 1 - \frac{n'}{1 + a \cdot \frac{c_1}{c_2}}$$

als die Stromausbeute in dem Augenblick, in welchem am Diaphragma das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Da hierin c_1 wie wir sahen, sich verhältnismäßig viel weniger ändert als c_2, und noch dazu in einem allein durch die Änderung von c_2 bestimmten Maße, so ist die in jedem Augenblicke der Elektrolyse herrschende Stromausbeute wesentlich eine Funktion der in eben diesem Augenblicke herrschenden Alkalikonzentration.

Wie die Stromausbeute bei allmählich zunehmender Alkalikonzentration sich ändert, und welche Abnahme gleichzeitig der Chloridgehalt des Elektrolyten erfährt, zeigt der Verlauf folgender Elektrolyse [1]), bei welcher 700 ccm einer 140 g KCl enthaltenden Kathodenlösung gegenüber 500 ccm die gleiche Chlorkaliummenge enthaltender Anodenlösung mit einem Pukallschen Tondiaphragma und einer Platinanode bei 5 Ampere (d. h. 0,016 Amp/qcm Diaphragmenfläche) elektrolysiert wurden. Aus der am Ende jedes Zeitabschnittes gefundenen Chlorid- (c_1) und Alkalikonzentration (c_2) wurde die in diesem Augenblick herrschende Stromausbeute nach Formel (ι) berechnet.

Der zeitliche Verlauf der Stromausbeute an Alkali bei diesem Versuch ist durch die Kurve CD in Fig. 100 angegeben. Die mittlere Stromausbeute über die gesamte Versuchszeit ist durch das Verhältnis der Flächen $CDGF$ und $CEGF$ bestimmt, und kann aus dem Gewichtsverhältnis zweier gleich dicker

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23, 193.

Zeitabschnitt des Versuchs	Entstandene Alkalimenge in g	Im Kupfercoulometer gleichzeitig vom Strom niedergeschlagenes Cu in g	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt	c_1 in Grammäquivalent in 100 ccm	c_2	A ber. in % für das Ende des Zeitabschnittes
Die ersten 2 Stunden	17,78	11,47	88,06	0,2382	0,0418	81,3
Die zweiten 2 Stunden	14,29	11,71	69,30	0,2224	0,0754	70,4
Die dritten 2 Stunden	13,60	11,61	66,50	0,2096	0,1071	62,6
Die vierten 2 Stunden	11,11	11,85	58,02	0,2066	0,1331	55,0

Papierstücke von der Größe dieser Flächen ermittelt werden. In obigem Falle wurde so aus den für A berechneten Werten 71% gefunden, während der Versuch eine Gesamtstromausbeute von 69% ergab.

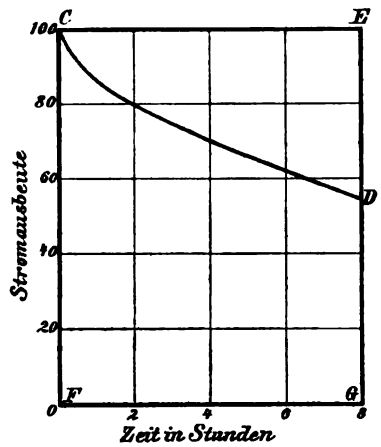


Fig. 100.

Rechnerisch kann man das gleiche erreichen, wenn man die die Beziehung von A und c_2 darstellende Formel auf eine integrierbare Gestalt bringt und dann das bestimmte Integral dieser Funktion innerhalb gewisser Grenzwerte von c_2 ermittelt. PH. GUYE [1]) hat dieses Problem gelöst, und zwar zunächst für einen während der Elektrolyse konstanten Chloridgehalt, also für gesättigte Chloridlösung. Dann läßt sich, wie er durch Probieren gefunden hat, die Beziehung zwischen A und c_2 auf die Form

$$(\varkappa) \qquad A = \frac{1}{(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}}}$$

bringen, wo b eine allein von der Temperatur und der Natur des Chlorids abhängige Konstante ist. Sei nun in irgend einem sehr kleinen Zeitabschnitt die in die Lösung tretende Strommenge dF, so ist, da wir über diese sehr kurze Zeit die Stromausbeute konstant setzen dürfen und ja 1 F theoretisch 1 Grammäquivalent und bei der Stromausbeute A nur A Grammäquivalente Alkali erzeugt, die vom Strom in dieser Zeit gelieferte Alkalimenge $A \cdot dF$. Ist das Volumen der Lösung $= V$, und dc_2 die Konzentrationsvermehrung des Alkalis in der gedachten Zeit, so ist:

$$(\lambda) \qquad A \cdot dF = V dc_2$$

oder

$$(\mu) \qquad dF = V(1 + bc_2)^{\frac{1}{3}} dc_2 \quad ,$$

woraus durch Integration zwischen den Werten c_2' und c_2'' folgt:

$$(\nu) \qquad mF = V\left[\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a}(1 + bc_2'')^{\frac{4}{3}} - \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{a}(1 + bc_2')^{\frac{4}{3}}\right] \quad .$$

Diese Formel gibt entweder an, wieviel (m) mal 96 540 Coulombs aufzuwenden sind, um im Volumen V von der Alkalikonzentration c_2' zu c_2'' zu gelangen, oder welche Alkalikonzentration zu erreichen ist, wenn man die Elektrizitäts-

[1]) Journ. de Chim. Phys. 1, 121, 212 (1903).

menge mF einer Lösung vom Anfangswert der Alkalikonzentration c_2' zuführt. Ist dieser = Null, so wird

$$(\xi) \qquad mF = V\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{a}\left[(1+bc_2'')^{\frac{4}{3}}-1\right] .$$

Um auch die mittlere Stromausbeute unter den gemachten Voraussetzungen zu finden, wollen wir die Kurve CD in Fig. 100 als der Beziehung der Stromausbeute zur fortschreitenden Alkalikonzentration entsprechend betrachten, statt daß sie wie dort die Beziehungen jener zur Zeit darstelle, mit der ja die Alkalikonzentration fortschreitet. Dann ist mit Rücksicht auf Formel $\varkappa$ die Fläche $CDGF$ allgemein gegeben durch das Integral

$$\int \frac{dc_2}{(1+bc_2)^{\frac{1}{3}}} ,$$

während $CEGF = 1\cdot c_2''$ ist, wenn die theoretische Ausbeute = 1 gesetzt wird und c_2''' die ganze Alkalizunahme bezeichnet. Sei die Konzentration anfangs wieder c_2' und am Ende der Elektrolyse c_2'', also $c_2''' = c_2'' - c_2'$, so wird die mittlere Stromausbeute A_m, also das Flächenverhältnis $\frac{CDGF}{CEGF}$.

$$(o) \qquad A_m = \frac{1}{c_2''-c_2'}\int_{c_2'}^{c_2''}\frac{dc_2}{(1+bc_2)^{\frac{1}{3}}} = \frac{1}{c_2''-c_2'}\cdot\frac{3}{2b}\left[(1+bc_2'')^{\frac{2}{3}}-(1+bc_2')^{\frac{2}{3}}\right] .$$

Ist die Anfangskonzentration $c_2' = 0$, so wird:

$$(\pi) \qquad A_m = \frac{3}{2bc_2''}\left[(1+bc_2'')^{\frac{2}{3}}-1\right] .$$

Diese Formeln finden ihre Bestätigung durch folgende Versuchsreihe, bei welcher 275 Liter einer gesättigt gehaltenen Chlornatriumlösung bei 50° mit 1150 Ampere elektrolysiert wurden; der Elektrolyt enthielt anfangs schon 26,1 g $NaOH$ in 1 Liter. Für die Konstante b fand GUYE den Wert 2,50 [1]). Dann kann man leicht nach Formel (ν) die mit bestimmten Strommengen, also nach bestimmten Zeiten, zu erwartenden Alkalimengen vorausberechnen, oder nach Formel (o) die mittlere Stromausbeute finden, mit welcher eine gewünschte Menge Natronhydrat darzustellen ist. Es ergab sich:

Zeit in Stunden.	c_2 gef. = g $NaOH$ in 1 Liter.		c_2 ber. = g $NaOH$ in 1 Liter.	
0	0,653	26,1	—	—
6,8	1,29	51,6	1,35	54,0
13,8	1,94	77,4	1,99	79,6
21,5	2,58	103	2,62	104,8
29,6	3,22	129	3,24	129,6

$A_m = 56\%$ gefunden und 57% berechnet.

Aus Formel (ξ) folgt, daß zur Erzielung einer bestimmten Alkalikonzentration in gegebener Chloridlösung nur die Strommenge bestimmend ist, daß man also frei über die Stromstärke bzw. die Zeitdauer einer Operation verfügen kann. Das ist nun zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen bewahrheitet worden, trifft aber doch nicht allgemein zu. Der Grund hierfür liegt darin, daß außer den bisher betrachteten, die Alkaliausbeute hauptsächlich bestimmenden Wanderungsverhältnissen der OH' und Cl' noch einige Nebenumstände hinzukommen, welche auf die Stromausbeute Einfluß haben.

[1]) Der Weg, b zu finden, ist von GUYE noch nicht genau mitgeteilt, auch nicht Werte von b für andere Bedingungen.

Außer der Auswanderung von OH'-Ionen unter der Wirkung des Potentialgefälles in der Strombahn findet nämlich auch ein freiwilliges Eindiffundieren von OH' in das Diaphragma infolge des Konzentrationsgefälles der OH' zwischen beiden Seiten des Diaphragmas statt. Die hierauf beruhenden OH'-Verluste sind bedingt durch die Dicke des Diaphragmas und den von der Durchlässigkeit des Diaphragmas bestimmten Diffusionsquerschnitt, ferner von der Alkalikonzentration im Kathodenraum, welche, da die OH'-Konzentration im Anodenraum praktisch = Null gesetzt werden kann, das wirksame Konzentrationsgefälle gibt, und endlich von der Zeit und von der Temperatur, durch deren Steigerung alle Diffusionsvorgänge sehr beschleunigt werden. Ein Bild von der Größe der hierdurch möglichen Verluste zeigen folgende Versuche von A. TARDY[1]). Bei diesen waren bei 50° zwei gleich große, mit etwa 25prozentiger $NaCl$-Lösung gefüllte und nur durch eine senkrecht stehende Pukallsche Platte getrennte Gefäße nebeneinander angeordnet, von denen das eine (G_1) von vornherein Alkali enthielt, das andere (G_2) davon frei war. In beiden wurde die Lösung dauernd bewegt.

Diaphragma	Größe der Diaphragmenfläche in qcm	Porenvolumen des Diaphragmas	g $NaOH$ in G_1 anfangs	g $NaOH$ in 1 Liter in G_2 nach t Tagen	t	Überdiffundierte g $NaOH$
Nr. Ia	57,76	31,4 %	162,11	17,36	1,75	13,02
Nr. Ib	64	29,2	65,89	6,02	2,8	6,32
Nr. II	64	28,3	65,89	3,86	2,64	4,05
				2,99	1,66	3,14
Nr. III	64	28,9	65,89	5,60	2,96	4,20
				3,51	1,68	2,63

Die während einer Elektrolyse freiwillig das Kathodenabteil durch eine bestimmte Diaphragmenfläche verlassende Alkalimenge ist, wie man sieht, nur klein, und leicht kann die in der gleichen Zeit vom Strome auf die gleiche Diaphragmenfläche erzeugte Alkalimenge so groß gemacht werden, daß die Diffusionsverluste ihr gegenüber verschwinden. Je kleiner nun die Stromstärke ist, mit welcher man unter sonst gleichen Bedingungen eine gewisse Alkalikonzentration erzeugt, um so mehr Zeit haben die Diffusionsverluste, sich zu betätigen, um so kleiner ist die Stromausbeute. Wurden z. B. 700 ccm einer 20prozentigen Kaliumchloridlösung bis zu einem Alkaligehalt von 9,8 g KOH in 100 ccm einmal mit 5 Ampere, und das andere Mal mit 1 Ampere elektrolysiert, so betrug dort die Stromausbeute 69,9 %, hier 59,3 %. Es wird offenbar für jedes Diaphragma und für eine bestimmte Temperatur eine Grenze der auf die Diaphragmenfläche bezogenen Stromdichte geben, oberhalb deren eine gewisse Alkalität erzielt werden kann, ohne daß die Diffusionsverluste die Stromausbeute merklich beeinflussen.

Hierzu kommt nun noch, daß auch die elektrische Endosmose (vgl. S. 87) im Diaphragma tätig ist, und zumal zu Beginn der Elektrolyse einen Flüssigkeitsstrom vom Anoden- zum Kathodenraum veranlaßt, durch welchen der Flüssigkeitsspiegel in diesem über den in jenem emporgehoben wird. Hierdurch wird im Anfang der Elektrolyse die OH'-Auswanderung aus dem Kathodenraum beeinträchtigt, später findet unter dem hydrostatischen Überdruck im Kathodenraum dauerndes Einströmen nach der Anode, durch die Elektroosmose aber dauerndes Abströmen in entgegengesetzter Richtung statt, dann dürften diese Erscheinungen den Gang der Elektrolyse nur noch wenig beeinflussen.

Halten wir die Stromstärke so, daß am Diaphragma die Stromdichte nicht zu klein ist, so vereinfacht sich die Betrachtung dieser verwickelten Erscheinungen sehr, da alsdann die alleinige Berücksichtigung der rechnerisch zu verfolgenden

[1]) Dissertation Genf 1904, S. 42.

Ionenwanderungsvorgänge zu guter Annäherung an die Wirklichkeit führt. Da ja auch die Technik stets das Bestreben hat, einen gegebenen Apparat mit möglichst hoher Stromstärke zu betreiben, so darf man die oben gegebenen Formeln benutzen, um die gerade für den technischen Betrieb wichtigsten Eigenheiten des Diaphragmenverfahrens aus ihnen abzuleiten.

Formel (*i*) zeigt, daß Alkalihydrat in etwas höherer Konzentration nach dem Diaphragmenverfahren mit einigermaßen guter Stromausbeute nur in Gegenwart eines Überschusses an Chlorid gewonnen werden kann, und daß weder eine sehr hohe Alkalikonzentration noch eine weitgehende Überführung des Chlorids in Alkali möglich ist, soll die Stromausnutzung nicht gar zu klein werden. Man wird daher als Produkt der Elektrolyse stets eine in bezug auf Alkali nur verdünnte, noch ziemlich chloridreiche Lauge erhalten, welche durch Eindampfen auf auskristallisierendes Chlorid und konzentrierte Alkalilösung zu verarbeiten ist. Die Ökonomie des Verfahrens beruht also, wie schon oben erwähnt, nicht allein auf den Preisen der elektrischen Energie, sondern ebensosehr auch auf den Kosten der Verdampfung.

Bedenkt man nun, daß um eine 5 % Alkali enthaltende Lösung zu 50 prozentiger Lauge zu konzentrieren, etwa 900 ccm Wasser aus 1 Liter abzudampfen sind, bei 10 prozentiger Lösung aber 800 ccm, während der Bedarf an elektrischer Energie für diese mehr als doppelt so groß als für jene ist, so folgt, daß wenn der Dampf nicht außerordentlich viel teurer ist als die elektrische Energie, es rationell ist, nur auf verdünnte Laugen hinzuarbeiten, doch ist da natürlich auch eine Grenze dadurch gesetzt, daß man die auf eine bestimmte Alkalimenge durch die Elektrolyse und die Verdampfer hindurchzuschleppende Salzmenge tunlichst klein machen muß.

Ferner ergibt Formel (*i*), da in derselben für die Alkaliausbeute die Chloridkonzentration am bzw. auch im Diaphragma bestimmend ist, und eine hohe Chloridkonzentration im Anodenraume auch diejenige im Diaphragma steigert, daß es die Alkaliausbeute begünstigt, wenn im Anodenraum eine höhere Chloridkonzentration herrscht als im Kathodenraum[1]).

Die Formel (*i*) besagt weiter, daß unter sonst gleichen Umständen Natronhydrat mit geringerer Stromausbeute als Kalihydrat beim Diaphragmenverfahren entsteht. Denn gibt man den Faktoren n' und a die den Natrium- bzw. Kaliumverbindungen entsprechenden Werte, wie sie die Übersichten auf Seite 64 und 80 liefern, so ergibt sich bei 18° für Natronlauge

$$A_{Na} = 1 - \frac{0{,}82}{1 + 0{,}501\frac{c_1}{c_2}},$$

für Kalilauge

$$A_K = 1 - \frac{0{,}74}{1 + 0{,}545\frac{c_1}{c_2}}.$$

Dies ist auch durch Versuche bestätigt, bei welchen unter sonst ganz gleichen Bedingungen etwa normale Kalilauge mit 73,3 %, Natronlauge mit 70,5 % Ausbeute gewonnen wurde. Die Werte von n' sowohl wie von a sind nun von der Temperatur abhängig, und zwar (S. 65) so, daß mit steigender Temperatur alle Ionen sich in ihren Überführungszahlen nähern. n' geht also mit steigender Temperatur immer mehr an 0,5, a an 1 heran. Damit verschwindet einerseits immer mehr der Unterschied zwischen A_{Na} und A_K, andererseits wachsen überhaupt die Werte von A. Man arbeitet also zweckmäßig bei höherer Temperatur, darf aber hierbei nicht vergessen, daß diese auch die Diffusionsverluste erhöht,

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23, 191—192, Vers. 14 und 15.

daß also bei höherer Temperatur die Stromdichte am Diaphragma, oberhalb deren die Diffusionsverluste zurücktreten, größer wird. Eine genaue experimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie steht noch aus.

Die Stromstärke ist, wenn wir sie stets oberhalb dieser Grenze halten, allgemein für die Stromausbeute nicht maßgebend. Da die Vorgänge an der Kathode sehr einfach und von der Stromdichte unabhängig sind, an der Anode, wie wir noch sehen werden, gerade durch hohe Stromdichte günstig gestaltet werden, so sollte man schließen, daß recht hohe Stromstärken besonders günstig wären. Das ist aber nicht immer der Fall, da dadurch die Badspannung unliebsam hohe Beträge annehmen kann. Ein großer Teil des Spannungsverbrauches beim Diaphragmenverfahren kommt nämlich auf Überwindung des Diaphragmenwiderstandes, und dieser Spannungsverbrauch ist um so größer, eine je größere Stromstärke eine gegebene Diaphragmenfläche durchfließen soll, je größer also die auf das Diaphragma bezogene Stromdichte ist. Diese Größe hat also eine für die Ökonomie des Prozesses sehr wichtige Bedeutung. Darf sie, wie gezeigt, einerseits unter ein bestimmtes Maß nicht herabgehen, so darf sie doch auch zweckmäßig ein bestimmtes Maß nicht überschreiten, und wird daher auf mittleren Beträgen gehalten, als welche bei den gewöhnlichen Zement- und Tondiaphragmen 0,01 bis 0,02 Amp/qcm gelten können. Je billiger die Kraft und je teurer das Salz, um so eher darf man die Stromstärke für einen gegebenen Apparat steigern, um auf Kosten von Spannung eine bestimmte Salzmenge rascher umzusetzen, während hohe Kraftpreise niedrigere Stromdichte am Diaphragma wünschenswert machen. Da der Diaphragmenwiderstand mit steigender Temperatur stark abnimmt, ist vor allem in Hinsicht auf den Spannungsverbrauch die oben aus anderen Gründen schon ausgesprochene Forderung hoher Temperatur zu stellen; desgleichen ist hoher Chloridgehalt der Lösung im Diaphragma auch aus diesem Grunde wichtig.

δ) Die Stromausbeute an Chlor. Da die Alkaliverluste beim Diaphragmenprozeß durch Auswandern von OH' in den Anodenabteil bedingt sind, müssen auch die anodischen Vorgänge durch sie beeinflußt sein. Diese Beziehungen sind keine ganz einfachen, da sie auch von der Art des Anodenmaterials abhängen.

Es sei zunächst eine Anode aus glattem Platin angenommen. Die durch das Diaphragma in den Anodenraum einwandernden OH' treffen hier mit einem Überschuß von gelöstem Chlor zusammen und geben damit unterchlorige Säure: $Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$. Würde dieser Vorgang uneingeschränkt fortdauern, so müßte der Chlorverlust doppelt so groß sein wie der Alkaliverlust. Tatsächlich ist bei den gedachten Platinanoden diese Folgerung in den ersten Stadien der Elektrolyse annähernd erfüllt. Wird die Konzentration der unterchlorigen Säure in der Lösung im Vergleich zu dem in ihr vorhandenen freien Chlor beträchtlicher, so wird sie immer mehr auch durch die neu aus dem Diaphragma heraustretenden OH' zu Hypochlorit neutralisiert; dieses muß dann aber in Berührung mit überschüssiger unterchloriger Säure rasch Chlorat geben.

Die Erscheinungen gestalten sich jetzt bezüglich der Chlorsauerstoffverbindungen in der Anodenlösung ähnlich wie bei der diaphragmenlosen Elektrolyse schwach saurer Chloridlösungen an glatten Platinanoden. Im wesentlichen erfolgt die Chloratbildung sekundär; jedes so entstehende Atom aktiver Sauerstoff ist durch Wechselwirkung von $2\,OH'$ und $1\,Cl_2$ gebildet, also unter gleichen Ausbeuteverlusten an Alkali und Chlor. Daneben aber findet mit Ansteigen der Konzentration der $HClO$, also auch der ClO', Entladung dieser Anionen, anodische Chloratbildung, statt, während Sauerstoff entweicht. Da $1\,ClO'$ der $HClO$ aus $1\,Cl_2$ und $1\,OH'$ entstanden ist, und bei seiner Entladung 1 Äquivalent Sauerstoff statt Chlor auftritt, bedeutet die Entstehung von 1 Atom anodisch gebildeten Chloratsauerstoffs den Verlust von 3 Atomen Chlor für die Chlorausbeute. Andererseits entsteht nach Gleichung (19) auf 1 anodisch entladenes ClO' $1\,H^{\cdot}$, und dieses neutralisiert ein von der Kathode herandringendes OH'. Im ganzen

bedeutet also jedes durch anodische Chloratbildung entstandene Sauerstoffatom einen Verlust von $3\,Cl$ und $2\,OH'$.

Es muß hiernach an Platinanoden immer die Stromausbeute an Chlor hinter der an Alkali etwas zurückbleiben, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Der Unterschied in der Stromausbeute an Kathode und Anode ist hier offenbar derjenige Stromanteil, welcher in der Anodenlösung die Ansäuerung durch unterchlorige Säure hervorbringt. Er erzeugt hier das unbeständige System: unterchlorige Säure neben starker Chloridlösung, welches sich langsam von selbst nach Gleichung (12) in Chlorat und Chlor verwandelt. Läßt man nach Schluß der Elektrolyse dem System Zeit, seine Ruhelage einzunehmen, so ist das nunmehr insgesamt entwickelte Chlor dem kathodischen Alkali äquivalent, und den Ausbeuteverlusten an beiden entspricht der Chloratsauerstoff. Seine Menge ist also an Platinanoden beim Diaphragmenprozeß nicht unbedeutend und um so größer, auf je stärker alkalische Kathodenlauge hingearbeitet wird [1]).

An Kohlenanoden erfolgt nun aber, wie oben (S. 386) dargetan wurde, sehr leicht neben der Chlorentwicklung eine Entladung von OH' des Wassers, also Salzsäurebildung in der Chloridlösung. Nehmen wir an, daß die Bedingungen an der Anode schon zu Beginn der Elektrolyse das Auftreten freier Salzsäure im Anodenraum erlauben. $2\,H^{\cdot}$ derselben entstehen, wenn $2\,OH'$ an der Anode an Stelle von $2\,Cl'$ entladen werden. Würde nun alles eindringende OH' gerade die zu seiner Neutralisierung erforderliche Menge $H^{\cdot}$ im Anodenraum finden, so würden Alkali- und Chlorausbeute einander gleich sein, es würde keine freie Salzsäure und kein Chlorat- und Hypochloritsauerstoff im Anodenraum verbleiben. Würde mehr Salzsäure an der Anode entstehen, als den einwandernden OH' entspräche, so müßte $H^{\cdot}$ aus dem Anodenraum auswandern und würde im Kathodenraum Alkali neutralisieren und die Stromausbeute an diesem stärker vermindern, als es allein auf Grund der Wanderungsverhältnisse der Fall wäre. Da nun aber nicht alle entstehenden $H^{\cdot}$ immer wieder auswandern, sondern auch diese sich mit den Alkalikationen in den Transport des positiven Stromes durch das Diaphragma teilen werden, wobei sie allerdings wegen ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit einen verhältnismäßig sehr großen Teil des Stromes übernehmen müssen, wird sich in dem gedachten Falle im Anodenraum freie Salzsäure ansammeln, und die Alkaliverluste werden nicht so groß wie die Chlorverluste sein. Langen andererseits die $H^{\cdot}$ im Anodenraum nicht aus, die einwandernden OH' zu binden, so wird $HOCl$ und bald auch Chlorat im Anodenraume auftreten und die Erscheinungen werden sich denen an Platinanoden um so mehr nähern, je weniger freie Salzsäure an der Kohle entsteht. Dann wird wiederum, ähnlich wie an Platinanoden, die Chlorausbeute etwas hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Die Chlorausbeute kann also gleich oder kleiner als die Alkaliausbeute, niemals aber größer sein als diese [2]). Der Betrag der Ausbeutedifferenzen zwischen Kathoden- und Anodenraum be-

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. 23, 186—192, 192—202.

[2]) Etwas anderes ist es natürlich, wenn man dem Anodenraume dauernd von außen etwas Salzsäure zuführt. Dann wird deren anodische Entstehung, bei der ja Kohle zerstört und das entweichende Chlor verunreinigt wird, beeinträchtigt oder gehemmt, indem die $H^{\cdot}$ keinerlei nennenswerte ClO'-Konzentration im Elektrolyten oder an der Anode gestatten, und die OH'-Entladung vermindern. Auf diese Weise könnte man z. B. an Platinanoden theoretische Ausbeute an Chlor erzielen, wenn man dauernd so viel Salzsäure in den Anodenraum treten ließe, daß sie die das Diaphragma passierenden OH' gerade neutralisiert. Diese Salzsäure aber würde man am besten gewinnen aus einem Teil des von der Kathode entweichenden Wasserstoffs und einem Teil des Chlors. Damit würde der Ausbeutegewinn wieder hinfällig. An Kohlen könnte dagegen die größere Reinheit des Chlors und die bessere Schonung der Anoden eine solche Arbeitsweise empfehlen; freilich erscheint angesichts der oben über das Verhalten von Salzsäure an Kohlenanoden angegebenen Erfahrungen zumal in der Wärme eine erhebliche Wirksamkeit eines kleinen Salzsäurezusatzes nur an sehr guten Kohlen möglich. Vgl. D. R. P. 116411 (1899) der Gesellschaft VOLTA.

trägt freilich meist nur wenige Prozente der Gesamtstromausbeute. Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich an Kohlenanoden, wenn weder Salzsäure noch Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraume sich anreichern. Dann kann man aus der Analyse des Chlors unter Berücksichtigung der Formel auf S. 388 die jeweilige Stromausbeute annähernd finden. Sobald aber merkliche Stromanteile Chlorsauerstoffverbindungen liefern, ist eine solche Schlußweise unstatthaft, da dann die in einer gegebenen Zeit entwickelte Gasmenge nicht mehr genau der gleichzeitig eingetretenen Strommenge entspricht, ihre Verteilung auf die einzelnen Vorgänge also aus dem Mengenverhältnis von deren Produkten im Gase nicht geschlossen werden kann.

Die Bedingungen, welche eine mehr oder weniger starke Salzsäurebildung an Kohlenanoden veranlassen, haben nun mit dem Verlauf der kathodischen Prozesse gar nichts zu tun. Wir sahen oben, daß in erster Linie die Natur der Kohlen, dann aber auch Stromdichte, Temperatur und Chloridkonzentration die anodische Salzsäurebildung bestimmen. Da eine hohe Temperatur des Elektrolyten, welche die OH'-Entladung, also auch die Salzsäurebildung begünstigt, aus den oben erörterten Gründen als zweckmäßig für den Diaphragmenprozeß erkannt wurde, wird man gute, wenig poröse Kohlen benutzen und an ihnen hohe Stromdichte und hohe Chloridkonzentration aufrecht erhalten, um die Salzsäurebildung in richtigen Grenzen zu halten. Man sieht, die Versuchsbedingungen sind recht verwickelte, und werden auf eine bestimmte Kohlenart jedesmal zugeschnitten werden müssen.

Sollte nun an der Kathode eine höher konzentrierte Alkalilauge hergestellt werden, bei deren Erzeugung schließlich die augenblickliche Stromausbeute etwa nur 50 bis 60 % betrüge, so müßten auch an der Anode solche Stromverluste eintreten. Wäre die Anode aus Platin, so würden diese Verluste wesentlich in der Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen und freiem Sauerstoff bestehen. An Kohle aber würde, auch wenn diese nicht von vornherein starke Salzsäurebildung gibt, doch durch die Anreicherung des Hypochloritsauerstoffs in der Anodenlösung sehr bald eine sehr starke Sauerstoffentwicklung einsetzen (vgl. S. 370). In der hohen Temperatur, bei der man arbeitet, wird aber der Sauerstoff zum größten Teil in Kohlensäure übergehen, welche das Chlor verunreinigt. Im Augenblick, wo z. B. eine Stromausbeute von 60 % herrscht, würde, wenn keine Chlorsauerstoffverbindung entstände und der Sauerstoff die Anodenkohle glatt zu Kohlensäure oxydierte, das entweichende Gas 25 % CO_2 und 75 % Cl_2 enthalten; dieser hohe Kohlensäuregehalt würde natürlich durch erheblich kleinere Mengen derselben im Anfang der Elektrolyse für deren ganze Dauer auf einen geringeren Mittelwert ausgeglichen werden.

Die im Anodengase vorhandene Kohlensäure aber erschwert oder verhindert je nach ihrer Menge die Erzeugung hochprozentigen Chlorkalks oder die Verflüssigung des Chlors. Andererseits entsteht sie auf Kosten von Anodenkohlen, bedingt also, je reichlicher sie auftritt, um so häufigeren, mit Betriebsstörungen verbundenen Ersatz derselben. Selbst wenn es ökonomisch noch zulässig wäre, höhere Alkalikonzentrationen mit verminderter Stromausbeute zu erreichen, so wird man dies doch im Hinblick auf die Reinheit des Chlors und die Schonung der Anodenkohlen unterlassen und derentwegen im Kathodenraum das Alkali nur so weit konzentrieren, daß die dabei eintretenden Stromverluste keine zu hohen CO_2-Gehalte im Chlor bedingen. Ein Kohlensäuregehalt des Anodengases ist freilich auch bei den besten Anodenkohlen nicht zu vermeiden; ein solcher von 5 bis 8 % ist noch eben erträglich, und dürfte, da ja nicht der ganze anodische Stromverlust zur CO_2-Bildung dient, bei einer Gesamtstromausbeute von 85 bis 80 % nicht überschritten werden.

Man wird sich nach dem Gesagten nicht verhehlen, daß die Benutzung von Kohlenanoden bei der Chloridelektrolyse nur als ein Notbehelf gelten kann, und daß es das Bestreben der Technik sein muß, die bei der Chloridelektrolyse nun einmal nie ganz unangreifbaren Kohlen als Anodenmaterial durch einen gleich billigen, leitenden und unangreifbaren Stoff zu ersetzen. Das Platin kann hierzu

nicht dienen, da sein Anschaffungspreis zu hoch ist und seine Verwendung auch den Betrieb verteuert, weil an glatten Anoden aus diesem Metalle mit Rücksicht auf die hohe Überspannung (S. 346) die Badspannung beträchtlich höher liegt als an Kohlenanoden. Es verdient daher die oben (S. 226) beschriebene, der chemischen Fabrik GRIESHEIM-ELEKTRON gelungene Herstellung einer aus leitendem Eisenoxyduloxyd bestehenden, unlöslichen Anode für die technische Chloridelektrolyse große Beachtung, um so mehr als die zur Sauerstoff- bzw. Chlorentwicklung an diesem Material erforderliche Spannung nicht höher als an Kohlen ist. Falls die mechanische Haltbarkeit ähnlich gut ist wie die chemische Widerstandsfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit der neuen Anoden, dürften diese für die Zukunft der elektrolytischen Chlordarstellung von großer Bedeutung werden[1]).

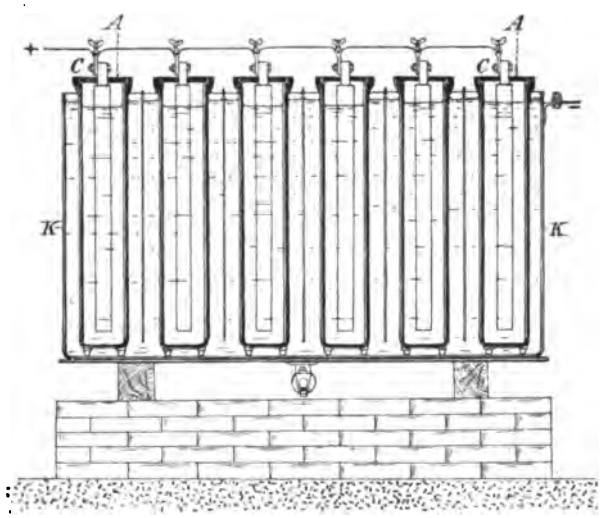


Fig. 101.

Fassen wir die von der Theorie und von den auf deren Durcharbeitung gerichteten Versuchen gegebenen Folgerungen zusammen, so ergibt sich für das mit Kohlenanoden betriebene Diaphragmenverfahren:

1. Man arbeitet bei möglichst hoher Temperatur, um tunlichst hohe Alkaliausbeuten bei möglichst niederer Klemmenspannung zu erzielen: andererseits darf während der Elektrolyse die Verdampfung aus den Bädern nicht zu stark sein; man benutzt daher eine Temperatur von 85 bis 90°.

2. Im Kathodenraum benutzt man eine mäßig konzentrierte, etwa 2- bis 3-normale Chloridlösung, und führt die Elektrolyse nur bis zu einer mit mindestens 80 bis 85% Gesamtstromausbeute zu erreichenden Alkalität fort, d. h. bis zu einer Alkalität von kaum mehr als 0,6- bis 0,7-normal.

3. Im Anodenraum sorgt man für dauernd hohe, zweckmäßig höher als im Kathodenraum bleibende Chloridkonzentration, um eine zu starke anodische Salzsäurebildung zu vermeiden, den Diaphragmenwiderstand zu vermindern und die Alkaliausbeute zu steigern.

4. Man arbeitet mit möglichst dichten, widerstandsfähigen Anodenkohlen und hält an ihnen die Stromdichte auf nicht zu kleinen Werten, um Kohlensäureentwicklung und etwaige Salzsäurebildung niedrig zu halten.

5. Die Stromstärke wählt man so, daß einerseits die Alkaliverluste durch Diffusion verschwinden, andererseits der Spannungsverbrauch im Diaphragma tunlichst klein ist, was mit der Stromdichte am Diaphragma von etwa 0,01 bis 0,02 Amp/qcm gewöhnlich erreicht ist. Da die Anoden innerhalb des vom Diaphragma umschlossenen Raumes stehen, ist an ihnen also die Stromdichte erheblich größer als am Diaphragma.

ε) Die Art der Ausführung des Diaphragmenverfahrens kann eine zwiefache sein: Entweder läßt man die vom Strome mit Alkali zu beladende Chloridlösung nur in den Kathodenraum fließen; dann ist es, wie wir sahen, zweck-

[1]) Wie verlautet, hat GRIESHEIM-ELEKTRON schon im großen Maßstabe in seinem Betriebe die Kohlenanoden durch Eisenoxyduloxydelektroden ersetzt. (Anmerkung bei der Revision.)

mäßig, sie nur verhältnismäßig wenig mit Alkali anzureichern. Oder aber man will eine höhere Alkalität erzielen, dann vermindert man die auf Überwanderung beruhenden Alkaliverluste dadurch, daß man die zu elektrolysierende Chloridlösung vom Anodenraume her durch das Diaphragma nach der Kathode übertreten läßt. Offenbar sind die obigen theoretischen Betrachtungen in großen Zügen auch hierauf anwendbar, nicht aber mehr die nur auf die erstere Arbeitsweise bezüglichen Formeln.

Die erstere, in den deutschen nach dem Diaphragmenverfahren arbeitenden Fabriken ausschließlich angewandte Arbeitsweise wird gekennzeichnet durch das Griesheimer Verfahren, über dessen Ausführungsart im einzelnen freilich nur wenig bekannt gegeben ist. Die Bäder (Fig. 101 zeigt deren Längsschnitt, Fig. 102 die Aufsicht, Fig. 103 den Querschnitt von einer Anodenzelle) bestehen, soweit uns eine Mitteilung von C. HÄUSSERMANN[1]) unterrichtet, aus langgestreckten, rechteckigen Eisenkästen K, welche von einem, natürlich aus schlecht wärmeleitendem Material bestehenden Dampfmantel auf ihren Längsseiten umkleidet sind und von dem diesen durchströmenden Dampf auf 85 bis 90° gehalten werden. In diese Bäder werden die vom Diaphragma umschlossenen Anodenzellen A eingesetzt. Man stellt hierzu, nach MATTHES & WEBER (S. 394), aus Portlandzement etwa 1 cm starke Platten her, wobei man aber den Zement statt mit Wasser, mit einer starken, etwas salzsauren Kochsalzlösung anrührt, ihm auch etwas feingemahlenes Kochsalz zusetzt. Indem nun der Zement abbindet, kristallisiert das Kochsalz durch die ganze Masse aus und hinterläßt, wenn die Platte mit wässerigen Lösungen in Berührung kommt, ein sehr feinporiges Zementdiaphragma. Derartige Platten werden in ein die Kanten der schmalen, rechteckigen Anodenzellen angebendes Eisengestelle eingesetzt mit Hilfe von reinem Zement, welcher das Eisen dicht abschließt. Verschlossen werden diese Zellen auf ihrer Oberseite mit einem aus Zement oder Ton bestehenden Deckel, durch welchen die Zuführung Z für frisches Salz, die zum Zweck der Isolation von den Bleileitungen der Chlorkalkkammern auf eine Strecke aus Glas oder Porzellanrohr bestehenden Chlorableitungen L, und die Stromzuführungen der Kohlen- bzw. Fe_3O_4-Anoden C hindurchgehen. Diese, auf deren gute Beschaffenheit es ja besonders ankommt, werden von den Fabriken selbst hergestellt, und zwar als gestreckt-prismatische Platten, welche an ihrer oberen Kante einen schmäleren Schaft tragen. Dieser wird durch den Deckel geführt und an die Stromleitung angeschlossen. Eine Anzahl solcher Anodenräume stehen in paralleler Anordnung und Schaltung in dem als Kathode dienenden

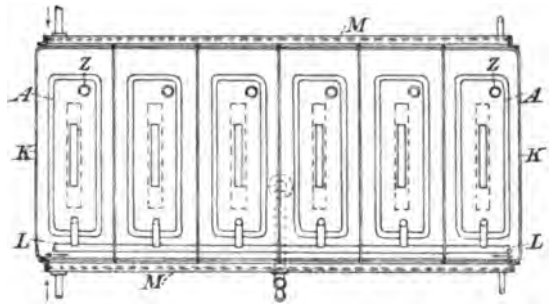


Fig. 102.

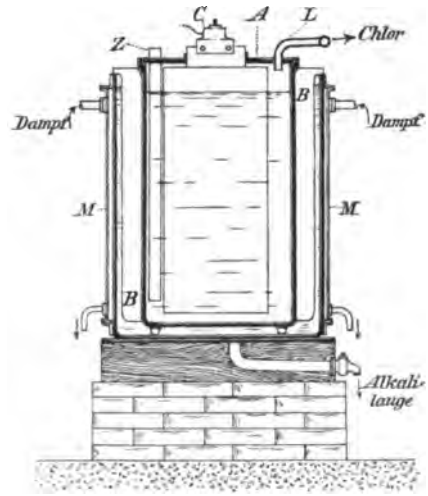


Fig. 103.

[1]) Dinglers polytechn. Journ. 315, Heft 30, (1900).

eisernen Badgefäß. Von seinen Längsseiten her sind zwischen je zwei Anodenzellen eiserne Bleche *B*, Fig. 103, angeordnet, so daß die Diaphragmen von allen Seiten vom Strome getroffen werden, ein sehr wichtiger Punkt, da ein von der Kathode abgewandter Teil einer Anodenzelle Diffusionsverluste geben würde, ohne daß denen ein genügender Gewinn an elektrolytischem Alkali gegenüberstände. Vielfach wird auch der Kathodenraum, natürlich mit isolierendem Material, Zement- oder Tonplatten, überdacht, welche Ableitungsrohre für den Wasserstoff tragen. Eine größere Anzahl solcher Bäder, von denen jedes dem Vernehmen nach etwas weniger als 4 Volt verbraucht, ist zu einer Reihe hintereinander geschaltet.

Der Betrieb der Bäder kann nun ein verschiedenartiger sein. Man kann, wie es auch den Fig. 101—103 entspricht, so arbeiten, daß man die zu elektrolysierende Lauge im Kathodenraum beläßt, bis sie den gewünschten Alkaligehalt erlangt hat, sie dann nach Stromunterbrechung abzieht und durch frische Lauge ersetzt. Natürlich würde man dies so organisieren, daß immer nur ein nicht zu großer Teil der ganzen Bäderreihe ausgeschaltet wird, damit die Maschine dauernd und einigermaßen gleichmäßig belastet bleibt. In mancher Hinsicht vorteilhafter wäre es, wenn man die Lauge die Bäder durchfließen ließe, so daß in jedes Bad frische Lösung ein- und auf den richtigen Alkaligehalt gebrachte Lauge ausflösse, natürlich unter guter Isolierung von Ein- und Ausfluß. Eine nennenswerte Änderung der Stromausbeute tritt hierbei nicht ein, wenn die in der Stunde austretende Flüssigkeitsmenge klein ist im Verhältnis zur gesamten Kathodenlauge[1]), es ist daher wohl möglich, daß auch ein solchermaßen kontinuierlich gestaltetes Verfahren technisch betrieben wird.

In den Anodenzellen wird, da ja Chlor aus ihnen entweicht und Alkalikationen auswandern, die Konzentration des Alkalichlorids abnehmen und zwar, da der Anodenraum verhältnismäßig klein ist, wird diese Konzentrationsverminderung bald eine recht beträchtliche werden können. Das aber muß, wie gezeigt wurde, durchaus vermieden werden. Man erreicht dies dadurch, daß man von Zeit zu Zeit festes Salz durch *Z* in den Anodenraum einträgt, also hier eine annähernd gesättigte Chloridlösung aufrecht erhält. Da 100 g Wasser

bei 100° 40,1 g $NaCl$ = 6,8 Mol, bzw. 56,6 g KCl = 7,6 Mol

und bei 20° 36,3 g $NaCl$ = 6,2 Mol, bzw. 34,7 g KCl = 4,7 Mol

lösen, kommen bei der Elektrolyttemperatur von 80 bis 90° in beiden Fällen in bezug auf Chloridchlor etwa gleichkonzentrierte Lösungen im Anodenraum zur Elektrolyse.

Die dem Anodenraum zuzuführenden festen Salze dürfen natürlich nicht die ungereinigten Salze des Handels sein, da deren SO_4-Gehalt ja an Kohlenanoden gerade die Anodenvorgänge ungünstig beeinflußt. Man wird aber auch nicht die gereinigten Laugen der rohen Salze wieder eindampfen. Denn man muß so wie so die fertig elektrolysierte Kathodenlauge verdampfen und erhält dabei reichlichere Mengen reiner Salze als im Anodenraume während der Gewinnung dieser Kathodenlauge verbraucht werden, wird also von diesem Salze die Anodenlauge immer wieder sättigen.

Als Produkte der nach dem Diaphragmenprozeß durchgeführten Elektrolyse hat man außer dem Wasserstoff (s. o. S. 392) nun einerseits Chlor, andererseits verdünnte Alkalilauge. Ersteres ist mit höchstens 5 bis 8 % CO_2 verunreinigt. Dieses leitet man meist in der altbekannten Weise in Chlorkalkkammern über Kalk und erzeugt 35 bis 37prozentigen Chlorkalk. Da dieser ja immer überschüssigen Kalk, wohl in Gestalt basischer Salze[2]), enthält, und das Chlor

[1]) Ph. Guye, Journ. de Chim. Phys. 1, 143 (1903).

[2]) H. Ditz, Zeitschr. angew. Ch. 1901, 3, 25, 49, 105; 1902, 749.

allem Anschein nach schneller als die Kohlensäure auf den Kalk wirkt, so ist, da man ja im Gegenstrom arbeitet, ein kleiner Kohlensäuregehalt des Chlors nicht schädlich, zumal wenn man den Partialdruck der Kohlensäure durch Luftzumischung noch vermindert. Erst wenn die Kohlensäurekonzentration im zurückbleibenden Gase so groß wird, daß dadurch auch die basischen Hypochlorite des Chlorkalks erheblich angegriffen werden, ist sie sehr schädlich, da dann unterchlorige Säure frei wird, unter deren Einfluß der Chlorkalk bald seinen Bleichwert vermindert und in zerfließliches Calciumchlorat übergeht. Da aber begreiflicherweise die Kohlensäure auch stets ein wenig vom Kalkhydrat gebunden wird, kann der Chlorkalk bei ihrer Gegenwart nicht ganz so hochprozentig (39%) werden wie bei völliger Abwesenheit von Kohlensäure. Es muß aber beachtet werden, daß auch nach dem früheren Verfahren zur Chlordarstellung stets Kohlensäure im Chlor enthalten war, da durch den Kalküberschuß des beim Weldon-Prozeß gewonnenen Kalk-Mangansuperoxydbreies stets Luftkohlensäure gebunden wurde. In erheblichem Maße dient das nach dem Griesheimer Verfahren gewonnene Chlor, wie schon bemerkt, auch zur Chlorierung organischer Stoffe, oder gelangt auch zur Verflüssigung. Im so gewonnenen flüssigen Chlor sind stets kleine Mengen (1 bis 2%) von Kohlensäure vorhanden.

Das zweite Produkt der Elektrolyse ist eine durch freies Alkali wohl höchstens 0,75-normalalkalische Lösung von Alkalichlorid, welche in bezug auf dieses noch etwa 2- bis 3-normal ist. Diese gelangt zunächst in die Verdampfer, welche, mit mehrfachem Vakuum arbeitend, die Lauge konzentrieren[1]). Da die Alkalichloride in starker Alkalilauge nur wenig löslich sind, kristallisieren sie zum allergrößten Teil aus, während die Lauge auf 50 Gewichtsprozent (= etwa 75 Volumenprozent) Alkalihydrat eingedampft wird. Sie werden durch Nutschen von der Lauge getrennt, gewaschen und gelangen, noch kleine Alkalimengen enthaltend, teils in die Anodenzellen, teils zusammen mit frischem Salz zur Herstellung neuer Kathodenlösung. Die Alkalilösung stellt bei Kalihydrat fast stets fertige Handelsware dar, welche zum weitaus größten Teil in der Seifenfabrikation Verwendung findet. Die Natronlauge wird auch vielfach unmittelbar industriell verwertet, häufig aber auch auf geschmolzenes Ätznatron weiter verarbeitet. Die 50prozentige Kalilauge enthält etwa 0,3 bis 0,5% $NaOH$, welche aus dem Natriumgehalt des benutzten Chlorkaliums herstammt. Außerdem aber verbleibt ihr stets ein kleiner Chloridgehalt, welcher, wenn man sie nach vollendetem Eindampfen 2 bis 3 Wochen in großen Gefäßen kristallisieren läßt, noch 0,55% KCl, d. h. auf 100 Teile KOH 1,10 Teile KCl, beträgt. Dessen Abscheidung gelingt auch bei weiterer Konzentrierung nicht, wohl aber dadurch[2]), daß man die Lauge bis zur Kristallisation des Kalihydrats in der Hitze eindampft, und sie dann zwischen 60° bis tiefstens 35° Kristalle von KOH, $2H_2O$ abscheiden läßt; dies enthält dann auf 100 Teile KOH nur 0,1 Teil KCl. Auch das elektrolytisch nach dem Diaphragmenverfahren gewonnene Natronhydrat ist natürlich nicht chloridfrei.

Sehr mannigfach geartet sind die Diaphragmen-Apparate, bei welchen Chloridlösung von der Anodenzelle nach der Kathode strömt. Als Beispiele seien diejenigen von HARGREAVES & BIRD und von MC. DONALD näher erörtert. In die gleiche Klasse von Apparaten gehören auch die oben schon erwähnten von CARMICHAEL sowie die in den französischen Fabriken gebrauchten, bezüglich deren auf die angeführten Patentschriften verwiesen sei.

Die Zelle von HARGREAVES & BIRD[3]) (Fig. 104) hat die Form einer schmalen Tasche, welche zum größten Teil vom Anodenraum A eingenommen wird. Dessen Längsseiten werden durch nur 3 mm starke Asbestplatten gebildet, welche eine

[1]) Sehr verbreitet sind hier die gut bewährten Verdampfer mit mehrfachem Vakuum von L. KAUFMANN in Aachen.

[2]) SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 117748 (1901).

[3]) D. R. P. 113055 (1899).

bestimmte Imprägnierung erfahren haben. Sie werden außen bedeckt durch Kupferdrahtnetze *B*, welche die Kathoden bilden, und welche durch die an den Längsseiten des sehr schmalen Kathodenraumes *C* angebrachten Versteifungen *D* am Diaphragma festgehalten werden. Die zu elektrolysierende Chlornatriumlösung tritt hier, und zwar von unten, durch ein in der Figur nicht angegebenes Rohr allein in den Anodenraum und fließt aus diesem durch das bis an den Flüssigkeitsspiegel reichende Rohr *E* ab. Zugleich aber sickert Lösung durch das Diaphragma zur Kathode wodurch die leitende Verbindung zu dieser hergestellt ist. Das durch den Stromdurchgang hier in großer Konzentration erzeugte Alkali wird durch Dampf, welcher in den Kathodenraum eingeblasen wird, und sich zum Teil verdichtet, von der Kathode abgespült und durch gleichzeitig eintretende Kohlensäure in Soda verwandelt, während zugleich der Dampf den Apparat auf 85° hält. Man erhält mit 97 % Stromausbeute Soda und offenbar sehr reines Chlor bei einer Badspannung von etwa 4,5 Volt. Diese günstigen Ergebnisse sind freilich nur dadurch möglich, daß man durch die Kohlensäure die OH'-Konzentration an der Kathode tief hält. Diese Umwandlung des von der Kathode gelieferten kaustischen Alkalis in das weniger wertvolle kohlensaure Alkali erscheint aber trotzdem wenig rationell.

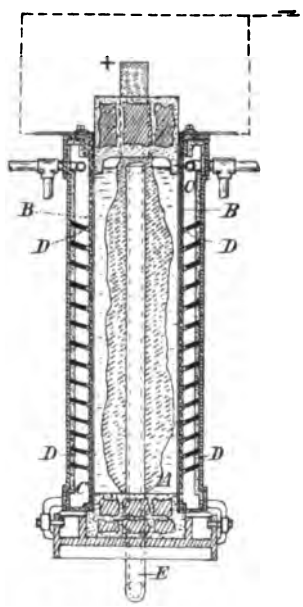


Fig. 104.

In ähnlicher Weise arbeiten in Nordamerika große Zellulosefabriken, welche sich ihren Bedarf an Chlorkalklösungen selbst herstellen. Bei ihren Apparaten strömt dauernd Wasser in den Kathodenraum und führt die durch das Asbestdiaphragma dringende Lösung mit dem von ihr angenommenen Alkaligehalt in Flußläufe. Eine vorherige Reinigung der hierbei benutzten natürlichen Salzsolen von Kalk und Magnesia ist hierbei nicht nötig; im Gegenteil sind diese Stoffe wichtig, um wenigstens einen Teil des fortgelassenen Alkalis niederzuschlagen.

Ein Apparat, durch welchen auf Gewinnung von Chlor und auch von Alkali hingearbeitet wird, ist derjenige von Mc. Donald [1]). Die Zelle wird gebildet von einem zugleich als Kathode dienenden, langgestreckten, rechteckigen Eisenkasten. Dieser ist der Länge nach durch zwei siebartig durchlochte Eisenwände in drei Teile geteilt. Der von letzteren umschlossene mittlere Raum ist nach innen mit Asbestpapier ausgekleidet, welches durch einen Zementüberzug versteift ist, und dient, mit einer Schieferplatte abgedeckt, als Anodenraum, während die beiden äußeren Längsteile des Bades den Kathodenraum bilden. In den Anodenraum, durch dessen Deckel eine Reihe prismatischer Anoden aus Acheson-Graphit geführt sind, läßt man häufig frische Natriumchloridlösung einfließen. Die Lauge dringt durch das Diaphragma in den Kathodenraum, erhält hier ihren Alkaligehalt und fließt durch einen Überlauf ab. Die ziemlich durchlässigen Asbestdiaphragmen erlauben, zum Unterschiede von den bei uns üblichen Zementdiaphragmen, solche Betriebsweise. Immerhin ist die Flüssigkeitsbewegung so langsam, daß die Kathodenlauge, ehe sie abläuft, etwa 2-normal durch $NaOH$ wird, und dies also während des Betriebes mindestens bleibt. Da man bei 85° bis 90° arbeitet, erleidet dabei der Asbest einen allmählichen Angriff durch das Alkali und verstopft sich dabei immer mehr durch aufgeschlossenes Material. Damit dann der Durchfluß durch das Diaphragma an Schnelligkeit nicht nach-

[1]) Vgl. L. Rostosky, Zeitschr. Elektroch. 11, 21 u. 22 (1905).

läßt, vermindert man dann allmählich die Laugenhöhe im Kathodenraum dadurch, daß man das verstellbar eingerichtete Überlaufrohr immer tiefer stellt, und gleicht also durch Vergrößerung des hydrostatischen Druckes im Anodenraum die verminderte Durchlässigkeit des Diaphragmas aus, bis diese nach etwa 8 Monaten so gering ist, daß das Diaphragma erneuert werden muß. Durch die Verminderung des Laugenvolumens gelangt die Kathodenlösung schließlich auf einen Gehalt bis zu 4- bis 4,5-normal in bezug auf Alkalilauge bei einem Chloridgehalt von etwa 1-normal. Das Verfahren ist offenbar ein recht rohes, da der Gang von Stromausbeute und Spannung ein unregelmäßiger sein muß. Die dabei zu gewinnende Stromausbeute beträgt im Mittel nur etwa 50% bei 4,5 Volt Badspannung. Es dürfte sich wohl nur dort rentieren, wo Salz an Ort und Stelle vorhanden ist und billige Kraft zur Verfügung steht, während Chlorkalk durch Transportkosten verteuert ist.

Bei allen diesen Verfahren ist das Chlor Hauptprodukt und wird unmittelbar in Bleichlauge verwandelt, indem man es in Tontürme einführt und ihm Kalkmilch entgegenrieseln läßt. Gegenüber der diaphragmenlosen elektrolytischen Herstellung von Bleichlauge bietet diese Arbeitsweise den Vorzug, daß sie leicht die für die Zellulosebleiche erforderlichen Hypochloritgehalte gewinnen läßt, und das Chlor mit besserer Ausbeute in bezug auf Salz, und bei dem erstbeschriebenen Apparate auch mit besserer Stromausnutzung, als nach jenen Verfahren zu gewinnen gestattet.

d) Das Glockenverfahren.

α) Allgemeines. Zur Fernhaltung des an der Kathode entstehenden Alkalis von der Anode bedarf es im Grunde gar keines Diaphragmas, wenn man nur den von der Kathode aufsteigenden Wasserstoff hindert, das Alkali in die Anodennähe zu führen.

Läßt man z. B. die Elektrolyse einer Chloralkalilösung in einem U-Rohr (Fig. 105) verlaufen und ordnet etwa im oberen Teil jedes Schenkels desselben je eine Elektrode an, so steigt der Wasserstoff im Kathodenschenkel auf, ohne die Anodenlösung irgendwie zu berühren, und die Kathodenlösung sinkt, da ja, wie wir oben sahen, in ihr 1 Äquivalent Alkali entsteht, während höchstens $^1/_2$ Äquivalent Alkalichlorid verschwindet, ihre Konzentration also größer wird, auf den Boden des U-Rohres; von hier aber bis an die Oberfläche des Kathodenschenkels stellt sich infolge der durchmischenden Tätigkeit der Wasserstoffentwicklung eine annähernd gleichmäßige Alkalikonzentration ein. Nach der Anode, von welcher Chlor entweicht, nachdem ihre Umgebung sich damit gesättigt hat, kann bei dieser Anordnung OH' nur durch Ionenwanderung gelangen. Da diese aber (S. 82) eine nur geringe Geschwindigkeit hat, wird es geraume Zeit dauern, bis die anfangs am Boden des Rohres befindliche Grenzfläche, mit der sich die etwas schwerere alkalische Chloridlösung unter die neutrale schichtet, unter dem Einfluß des Potentialgefälles bis an die Anode vorgedrungen ist. Solange bis dies geschehen ist, werden wir, sofern nicht besondere von der Anode her wirkende Einflüsse stören, im Kathodenschenkel theoretische Stromausbeute an Alkali haben. Würde man nun, bevor die Grenzfläche die Anodenlösung erreicht, von hier aus etwa durch A in Fig. 105, neue Chloridlösung mit solcher Geschwindigkeit zuströmen und oberhalb der Kathode die Lösung durch B zugleich abfließen lassen, daß diese

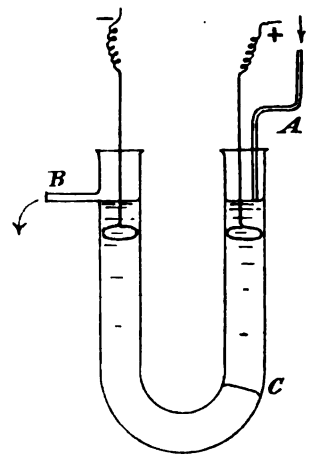


Fig. 105.

Flüssigkeitsbewegung gerade die weitere Fortbewegung der Grenzfläche C aufhält, so würde man kontinuierlich eine Chloridlösung auf eine Alkali enthaltende Kathodenlösung und auf freies Chlor verarbeiten.

Dieses, wohl zuerst von W. BEIN[1]), eingehender entwickelte Prinzip für eine der Darstellung von Alkali und Chlor dienende Alkalichloridelektrolyse gestattet mannigfache technische Gestaltung: Eine solche hat in erster Linie die bei der oben erörterten Anordnung sehr beträchtliche Größe des Flüssigkeitswiderstandes auf das Mindestmaß herabzusetzen, welches mit der beabsichtigten räumlichen Trennung von Kathoden- und Anodenlauge vereinbar ist. Das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, daß man diese Aufgabe technisch erfolgreich lösen kann, gebührt dem ÖSTERREICHISCHEN VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION in Aussig[2]). Das von dieser Fabrik ausgearbeitete Glockenverfahren[3]) ist bisher die einzige Form, in welcher das geschilderte Prinzip technische Anwendung gefunden hat. Es wird vor allem in der Aussiger Fabrik, welche diesem ihrem elektrolytischen Verfahren zuliebe den früher von ihr im größten Maßstabe betriebenen Leblancschen Sodaprozeß aufgegeben hat, sowie in einer dem SALZBERGWERK NEU-STASSFURT gehörenden Fabrik in Bitterfeld betrieben; weitere Anlagen nach diesem Verfahren arbeiten in der Greppiner Fabrik der AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION und in der Fabrik von FAHLBERG in Westerhusen. Insgesamt betragen die auf dieses Verfahren arbeitenden Kräfte zurzeit etwa 4000 Pferdestärken[4]).

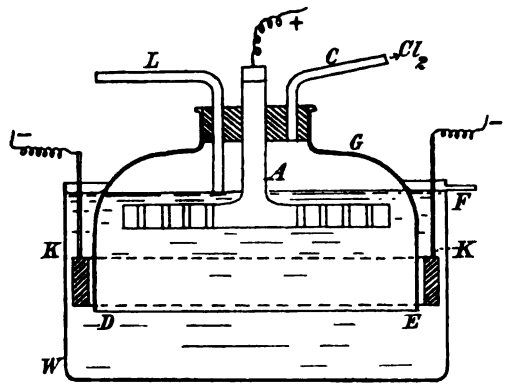


Fig. 106.

Das Glockenverfahren besteht in seinen Grundzügen darin, daß in ein größeres, aus nicht leitendem Material bestehendes Gefäß W (Fig. 106) eine aus nicht leitendem, völlig dichtem Stoff bestehende Glocke G mit der Öffnung nach unten eingehängt ist. In deren oberem Teile befindet sich die Anode A, welche in der Figur als eine vielfach durchlochte horizontale Platte angegeben ist; die Glocke ist nahe über ihrem unteren Rande außen von der Kathode K umgeben, von welcher hier also für den Strom ein verhältnismäßig kurzer und breiter, bezüglich des Leitungswiderstandes günstiger Weg zur Anode führt. Aus der Anodenglocke wird durch C das Chlor abgeleitet, während das oberhalb der Anode mündende Rohr L neue Lösung zuführen kann. Die Kathodenlauge kann bei F durch den Überlauf abfließen.

β) Theorie der Entstehung der Grenzschicht und die Stromausbeute beim Glockenverfahren[5]). Der untere, von der Glocke nicht berührte Teil des ganzen Gefäßes entspricht offenbar dem tiefsten Teil des oben gedachten U-Rohres, es wird also hier die im ganzen Kathodenraum herrschende Alkalität ebenfalls angenähert vorhanden sein. Die Glocke dagegen hat die Rolle des Anodenschenkels des U-Rohres, in welchem von unten her das Alkali in horizontaler Schicht allmählich gegen die Anode vordringt. Denken wir uns

[1]) Elektroch. Zeitschr. 1896.
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 924 (1901).
[3]) D. R. P. 141187 (1900).
[4]) R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internationalen Kongresses für angew. Ch. Bd. 4, 466 (1903).
[5]) G. ADOLPH, Zeitschr. Elektroch. 7, 581 (1901); 10, 449 (1904); O. STEINER, Zeitschr. Elektroch. 10, 317 (1904).

zunächst den Zutritt neuer Lösung oben in die Anodenglocke abgesperrt, so daß also eine ruhende starke Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt. Würde zunächst am Niveau DE eine schwach alkalische Chloridlösung unter der in der Glocke befindlichen neutralen Chloridlösung geschichtet sein, so wird das Teilungsverhältnis, in welchem Cl' und OH' die Grenzfläche DE nach der Anode zu durchwandern, in der gleichen Weise sich ergeben, wie es oben für die Einwanderung in das Diaphragma entwickelt wurde:

$$(\varepsilon) \qquad \frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}} = a \frac{c_1}{c_2} \quad .$$

Hierin bedeutet x wiederum den Anteil, welchen das Alkalihydrat an der Überführung derjenigen Elektrizitätsmenge nimmt, welche in Abwesenheit des Alkalis dazu 1 Äquivalent Chlorid bedarf; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen von Cl' und OH' in der Grenzschicht. Bedeutet n die Überführungszahl des Alkalihydrats, so wandern nx Grammionen OH' durch DE in derselben Zeit, in welcher 1 Grammion OH' an der Kathode neu entsteht.

Es ist nun aber immer nur ein Teil der in der Flüssigkeitsschicht DE vorhandenen OH', welche unter dem Einfluß des Stromes aus dieser auswandern; d. h. durch die OH'-Einwanderung in die Glocke wird in deren unterstem Teil weniger OH' vorhanden sein als in DE; es wird daher der Wert von c_2 oberhalb DE kleiner als in DE sein, und daher aus der über DE entstandenen alkalischen Schicht weniger OH' in die weiter darüber liegende Schicht einwandern als es durch DE geschah, und in gewisser Entfernung oberhalb DE wird kaum mehr Alkali unter dem Einfluß des Stromes einwandern. Mit zunehmendem Abstande von DE wird also in der Glocke x von dem ihm auf dem Niveau DE zukommenden Werte allmählich auf Null herabgehen.

Vermehrt sich aber in DE durch Zufuhr von der Kathode die Alkalität, so wird hier auch x immer größer, und das gleiche muß für die oberhalb DE liegenden Schichten gelten, und diejenige Schicht, in welcher noch gerade Alkali merklich auftritt, muß immer weiter über DE, immer näher an der Anode liegen. Auf diese Weise bewegt sich, wenn im Kathodenraume die Alkalikonzentration zunimmt, eine eben noch merklich alkalische Zone in der Glocke allmählich nach der Anode hin, und vom unteren Rande der Glocke nach oben zu befindet sich eine stetig an Alkaligehalt abnehmende Flüssigkeitsschicht, deren Höhe, bei gegebenem Potentialgefälle und bestimmter Temperatur, in der Glocke um so größer ist, je stärker konzentriert das Alkali im Kathodenraum ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkali unter dem Einfluß eines Potentialgefälles fortbewegt, ist bedingt durch letzteres sowie durch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der OH'. Diese beträgt (S. 82) bei 18° 0,0018 cm/sec, d. h. 6,48 cm/Stunde, unter 1 Volt/1 cm. Beim Glockenverfahren beträgt praktisch das Spannungsgefälle in der Glocke kaum mehr als 0,2 Volt/1 cm. Es würde also unter diesem Elektrizitätsdruck aus einer Grenzfläche OH' mit einer Geschwindigkeit von 1,29 cm/Stunde austreten, wenn der Strom sich nur des Alkalihydrats zu seinem Transport bediente. Tut er dies aber nur teilweise, etwa mit dem Anteil x, so bedeutet dies für die Geschwindigkeit dasselbe, als wenn nur der Anteil x des Potentialgefälles auf die OH' wirkte, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sie sich aus irgend einer alkalischen Chloridlösung heraus bewegen, mit der diese vorwärts schreitet, ist $= x \cdot 1{,}29$ cm/sec bei 18°, wenn in der Glocke das Spannungsgefälle 0,2 Volt/cm beträgt.

An der Anode entwickelt sich, wenn sie aus Platin besteht, in starker Chloridlösung an ihr fast reines Chlor; die gleichzeitig entstehenden Mengen an Sauerstoff und freier Salzsäure sind dann, wie wir oben (S. 386) sahen, so klein, daß wir sie vernachlässigen dürfen. Das Chlor sättigt die die Anode umgebende Chloridlösung, welche davon um so weniger aufnimmt, je konzentrierter sie ist.

Das hier gelöste Chlor diffundiert dem emporsteigenden Alkali entgegen und tritt mit diesem in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit bzw. Chlorat. Dadurch erfährt der Fortschritt des Alkalis eine Verzögerung, welche am größten dann wird, wenn das Alkali bis an die mit Chlor gesättigte Lösung herangedrungen ist. Jetzt kann offenbar das Alkali nur dann weiter vordringen, wenn die die Grenzzone überschreitenden OH' ausreichen, das in der darüberliegenden Flüssigkeitsschicht vorhandene Chlor in Hypochlorit zu verwandeln. Bedenkt man aber, daß eine $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung freies Chlor nur bis 0,06 Mol auf 1 Liter aufnehmen kann und eine konzentriertere Chloridlösung noch erheblich weniger, so sieht man, daß es keiner großen Alkalikonzentration in der Grenzfläche bedarf, damit diese auch unter Aufzehrung des gelösten freien Chlors vordringen kann. Daß vor dem so vordringenden Alkali stets eine gewisse Schicht Hypochlorit und darüber ein Gemisch dieses Salzes mit unterchloriger Säure bzw. diese neben freiem Chlor gelagert sein wird, ist selbstverständlich. Schließlich wird zunächst die unterchlorige Säure und dann bald auch das Hypochlorit an die Anode dringen, und alsdann wird das nachdringende Alkali außer dem gelösten Chlor immer mehr unterchlorige Säure zur Neutralisation finden: die Erscheinungen an der Anode werden zunächst denen im Anodenraum beim Diaphragmenprozesse an Platinanoden eintretenden und schließlich denen der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma immer näher kommen, indem immer mehr Chlorsauerstoffverbindungen entstehen und immer weniger von dem zunächst vom Strome gelieferten Alkali und Chlor frei bleibt. Will man letztere beiden Stoffe herstellen, so ist also zu vermeiden, daß das Alkali in die Anodennähe vordringt.

Dies verhindert man nun dadurch, daß man den Elektrolyten nicht ruhen, sondern daß man von der Anode her neue Chloridlösung der von unten aufsteigenden Grenzzone entgegenströmen läßt, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, daß sie gerade die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung der Grenzzone aufhebt. Da diese bei bestimmter Chloridkonzentration von der Alkalikonzentration im Kathodenraum abhängt, muß, damit bei konstanter Zuflußgeschwindigkeit der beabsichtigte Zweck erreicht werden kann, die Alkalität im Kathodenraum unverändert bleiben, d. h. die abfließende Lauge muß so viel Alkali fortführen, als die Elektrolyse in der gleichen Zeit neu erzeugt.

Die Stromausbeute ist bei Anwendung einer Platinanode und bei ruhendem Elektrolyten (bei Vernachlässigung der geringen Sauerstoffentwicklung an der Anode) an Alkali und Chlor die theoretische, solange die Grenzzone die freies Chlor enthaltende Flüssigkeit noch nicht erreicht hat. Später tritt, solange die Grenzzone noch außerhalb der Anodennähe sich befindet, ein Ausbeuteverlust an Alkali und Chlor ein, soweit beide miteinander reagieren. Arbeitet man mit langsam zuströmendem Elektrolyten, und hält dadurch in der Anodenglocke dauernd die Grenzzone an der gleichen Stelle, so befindet sich oberhalb der Grenzfläche stets mit Chlor gesättigte Chloridlösung, unterhalb derselben aber schwach alkalische Chloridlösung, und unmittelbar in der Grenze entsteht Hypochlorit. Tritt nun in die Glocke eine bestimmte Menge frischer Chloridlösung ein, so nimmt sie die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge Chlor in die Alkalischicht mit; die mit diesem Chlor zu Hypochlorit zusammentretende Menge Alkali geht also für die Stromausbeute an Alkali verloren. Je größer nun die in der gleichen, den Kathodenraum gleichzeitig verlassenden Flüssigkeitsmenge die Alkalikonzentration ist, um so geringer ist im Verhältnis dieser Ausbeuteverlust.

Während angesichts des Erfordernisses, starke Chloridlösung der Elektrolyse zuzuführen die dabei an Platinanoden auftretende Menge Salzsäure vernachlässigt werden kann, ist dies bei Benutzung von Kohlenanoden, wie wir früher sahen, nicht mehr der Fall. Die an diesen stets entstehenden, günstigenfalls freilich geringen Salzsäuremengen entsenden unter dem Potentialgefälle in der Glocke

Wasserstoffionen den von unten herandringenden Hydroxylionen entgegen, welche von ihnen unter Neutralisation gewissermaßen abgefangen werden. Da diese dem nur durch freiwillige Diffusion von der Anode fortgeführten freien Chlor vorauf eilen, so treten hierdurch bei ruhendem Elektrolyten schon Hydroxylverluste ein, ehe das Hydroxyl an das freie Chlor gelangt ist, und oberhalb der alkalischen Zone befindet sich eine schwach saure Lösung. Das Alkali kann hier also gegen die Anode zunächst nur dann vordringen, wenn es die entgegenkommenden $H^{\cdot}$ zu überwiegen vermag. Da aber an guten Kohlen, zumal bei niederer Temperatur, die Salzsäureentwicklung nicht allzu stark ist, ist diesem Erfordernis unschwer entsprochen: das Alkali dringt auch hier vor, nur etwas langsamer als in dem erst erörterten Falle, gelangt an die mit Chlor gesättigte Lösung und hat nun wiederum zunächst auch deren Chlorgehalt neben ihrem Säuregehalt zu überwinden, wenn es weiter fortschreiten soll.

Würde es hier bis nahe an die Anode vordringen, diese sich also mit Hypochlorit bzw. unterchloriger Säure umgeben, so würde die dadurch bedingte starke Sauerstoffentwicklung jede aus amorpher Kohle bestehende Anode stark angreifen, was um so mehr zu vermeiden ist, als aller Abfall von der Anode hier in die Kathodenlauge gelangt, und diese durch die im Abfall der sich oxydierenden Anodenkohlen enthaltenen Humusstoffe tief braun bis schwarz gefärbt wird. Um so mehr ist auch hier durch kontinuierlichen Lösungszufluß dafür zu sorgen, daß die das Alkali begrenzende Zone in gewisser Entfernung von der Anode bleibt.

Das Fortschreiten der Grenzzone erfolgt hier, wie gesagt, langsamer als wenn Platinanoden benutzt werden, es kann also bei Benutzung von Kohlenanoden der Laugenzufluß, welcher die Grenzzone an einer bestimmten Stelle in der Glocke festhält, ein langsamerer sein, als unter gleichen Bedingungen dort; bzw. bei gegebenem Laugenzufluß kann hier die mit derselben Anordnung im Kathodenraum erreichbare Alkalikonzentration etwas höher sein als dort. Da aber mit der gleichen zufließenden Laugenmenge hier außer dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Chlor auch die an der Anode entstandene Salzsäure dauernd in die Alkalilösung eingeführt wird, kann bei Anwendung von Kohlenanoden die Stromausbeute an Alkali nicht so groß sein, wie sie mit Platinanoden erreichbar ist. Da ein Säuregehalt von 0,1-normal an einer Kohlenanode leicht eintreten, eine starke Chloridlösung durch freies Chlor aber höchstens 0,1-normal werden kann, werden auf den gleichen Laugenzufluß die Ausbeuteverluste bei Benutzung von Kohlenanoden mindestens doppelt so groß sein als mit Platin.

Immerhin sind diese Verluste in beiden Fällen relativ niedrig zu halten. Das Platin aber bedingt, wie schon oben erwähnt wurde, außer sehr viel höheren Anlagekosten auch eine nicht unbeträchtlich höhere Polarisationsspannung als Kohle. Deshalb gibt die Technik den Kohlenanoden den Vorzug. Am besten würden sich hierbei jedenfalls Anoden aus Acheson-Graphit bewähren, um so mehr als die in geringem Maße von ihnen abfallenden Teilchen die Kathodenlaugen nicht färben, und die leichte Bearbeitbarkeit des Graphits gestattet, die Anode aufs leichteste den Bedürfnissen des Betriebes entsprechend zu formen.

Den Ausbeuteverlusten an Alkali entsprechen, wie man ohne weiteres übersieht, die gleichen Ausbeuteverluste an Chlor. Ihm mischen sich bei Benutzung von Kohlenanoden wieder gewisse Mengen an Sauerstoff und Kohlensäure bei. Das von der zufließenden Lauge dem Alkali zugeführte Chlor gibt mit diesem Hypochlorit und Chlorat, zu welch letzterem noch kleine bei der anodischen Sauerstoffentwicklung entstehende Mengen desselben kommen. Beide Salze aber dürften, da ja mit Eisenkathoden gearbeitet wird, größtenteils an diesen wieder reduziert werden. In der abfließenden Lauge etwa noch vorhandenes Hypochlorit zerfällt beim Eindampfen, während kleine Mengen Chlorat in die fertige Lauge übergehen können.

γ) Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Laugenzuflusses, der Stromstärke und der erreichten Alkalikonzentration. Der Betrieb des Verfahrens wird zweckmäßig so geschehen, daß zunächst ohne Laugenzufluß eine Beschickung des Apparates elektrolysiert wird, bis an der Kathode eine gewünschte Alkalität erreicht ist. Dann muß, wenn diese der sonstigen Einrichtung des Apparates angepaßt ist, in der Glocke die obere Grenze der alkalischen Schicht noch einige Zentimeter unter der Anode stehen. Ist die Glocke aus Glas, so kann man die Grenze zwischen der farblosen alkalischen und der durch freies Chlor gefärbten Anodenlösung sehr gut sehen, zumal, wenn Kohlenanoden benutzt werden, deren von der sauren Anodenlösung aufgenommene Aschenbestandteile an der Grenze vom Alkali niedergeschlagen werden.

Es soll nun dauernd eine Lauge von der jetzt im Kathodenraum herrschenden Alkalität hergestellt werden. Die dazu erforderliche Zuflußgeschwindigkeit der Lösung wird offenbar in bestimmten Beziehungen zu dieser Konzentration und zur Stromstärke stehen. Seien es v cm, um welche in der letzten Stunde vor dem gedachten Augenblick die Grenzzone gegen die Anode infolge des in der gleichen Zeit an der Kathode vom Strome hervorgerufenen Zuwachses an Alkali sich vorwärts bewegt hat. Es werde nun, wie wir zunächst annehmen wollen, in einem Augenblick so viel frische Chloridlauge in die Anodenglocke eintreten gelassen, daß dadurch die Grenzschicht in der Glocke um v cm zurück verlegt wird, während die gleiche Menge Lauge aus dem Kathodenabteil abfließt. Alsdann werde der Flüssigkeitszutritt wieder unterbrochen und erst nach 1 Stunde in derselben Weise wiederholt.

Sei der Querschnitt der Glocke $= f$ qcm, so sind vf ccm frische Chloridlösung hinzugetreten. In der nächsten Stunde wird nun die Grenzzone von selbst wieder um v cm vorrücken, wenn die in dieser Zeit neu hinzukommende Alkalimenge gerade die aus dem Kathodenraum abgeflossene Alkalimenge wieder ersetzt. Sei C die Konzentration des Alkalis in g auf 1 ccm der abgelaufenen Laugenmenge vf, so ist $v \cdot f \cdot C$ g Alkali fortgeführt. Sei die Stromstärke $= J$ Ampere, so würden Ja g Alkali vom Strome in 1 Stunde erzeugt, wenn a die theoretische Stromausbeute an Alkali auf 1 Amperestunde ist. Da nun aber die vom Anodenraum in das Alkali übergetretene Laugenmenge aus der um die Anode befindlichen stammte, welche eine gewisse Menge Chlor bzw. Chlor und Salzsäure enthielt, so ist dadurch eine entsprechende Alkalimenge gebunden; diese sei $= b$ g. Dann ist der in der neuen Stunde im Elektrolyten tatsächlich eingetretene Alkalizuwachs $= Ja - b$.

Ist nun

$$Ja - b = vfC \quad ,$$

so haben wir am Ende der neuen Stunde den vor dem Laugeneinfluß vorhandenen Zustand. Nun kann man wieder vf ccm frische Chloridlösung an der Anode zu- und ebensoviel Alkalilauge an der Kathode abziehen usf. Die Grenzzone wird sich immer um die Strecke v cm hin und her bewegen, und die Alkalikonzentration im Kathodenraum wird gleichzeitig ein wenig auf- und abschwanken, aber den Betrag C in der alle Stunden abfließenden Lauge dauernd besitzen. Dieses intermittierende Arbeiten kann man sich auch in beliebig kurzen Intervallen durchgeführt denken, und gelangt dabei schließlich zu einem ganz kontinuierlichen Betriebe, indem der Laugenzufluß so erfolgt, daß die Grenzzone ihre Lage beibehält; die Geschwindigkeit, mit welcher die zufließende Lauge in der Glocke sich nach unten bewegt, muß dieselbe sein, mit welcher die Grenzzone nach oben zu wandern strebt. Immer aber wird die oben abgeleitete Beziehung gelten. Schreiben wir diese

$$(\varrho) \qquad \frac{Ja - b}{vf} = C \quad ,$$

so ergibt sich, daß man bei gegebenem J und f zu um so höherem C gelangt,

je kleiner v in der Grenzfläche ist. Dessen Wert wird zunächst dadurch günstig beeinflußt, daß stets erhebliche Chloridmengen neben dem Alkali vorhanden bleiben, daß also auch hier nicht etwa das Chlorid ganz oder annähernd vollständig aus der Kathodenlauge verschwindet. Bei gegebener Chloridkonzentration aber steigt für die gleiche Entfernung der Grenzschicht vom Glockenrande v gleichzeitig mit C; will man also dieses besonders steigern, so muß man die an die Anodenlauge grenzende Lösung möglichst weit weg über den unteren Glockenrand verlegen. Dadurch aber erhöht sich der Badwiderstand, d. h. wir werden zu erheblich gesteigerter Alkalikonzentration nur auf Kosten beträchtlicher Energiemengen gelangen, was aber, wie oben (S. 400) schon gezeigt, unpraktisch ist. Man wird also hier auch nur auf diejenige Alkalikonzentration hinarbeiten, welche mit mäßiger Spannung und Glockenhöhe zu erreichen ist.

Nehmen wir nun, um die durch unsere Formel gegebenen Beziehungen näher kennen zu lernen, etwa eine Stromausbeute von 87 % an, mit welcher 12 prozentige Kalilauge erzielt werden soll, so ergibt sich daraus, daß auf 100 Ampere der stündliche Laugenzutritt nur etwa 1500 ccm betragen darf. Würde die Glocke dabei 1 qm im Querschnitt haben, so müßte $v = 0{,}15$ cm sein, was der Größenordnung nach etwa der Geschwindigkeit entspricht, mit welcher bei dem gewöhnlich gebrauchten Potentialgefälle in der Glocke und gegenüber Kohlenanoden die Grenzzone in konzentrierter Chloridlösung fortschreitet. Der geringe Betrag dieser und damit der Zuflußgeschwindigkeit ist von besonderem Werte auch deshalb, weil dann die für das ganze Verfahren maßgebenden Schichtungen sich ungestört vollziehen und durch den Laugenzufluß bei dessen sachgemäßer Führung auch keinerlei Durchmischungen der Lösung in der Glocke eintreten.

In der obigen Formel ist, unserer Voraussetzung nach, v die Geschwindigkeit, mit welcher die Grenzfläche sich von selbst in 1 Stunde der Anode zubewegt, und J ist die Grenze unterhalb deren wir bei gegebenem f die Stromstärke nicht herabsetzen dürfen, um eine gewünschte Alkalikonzentration in der ablaufenden Lauge zu erzielen. Erhöhen wir J nun willkürlich, so muß auch, wie unsere Formel zeigt, v gesteigert werden, wenn C den gleichen Wert behalten soll, und zwar muß, da b gegen Ja klein ist, die Zuflußgeschwindigkeit der Lauge in etwa dem gleichen Maße wie J erhöht werden. Dadurch aber wird jetzt die Grenzfläche nach unten zu verschoben, und zwar so weit, bis die größere Alkalität einer tieferen Schicht die Aufwärtsbewegung der Grenzschicht mit einer Geschwindigkeit bewirken würde, welche derjenigen des Zuflusses gleich ist.

Diese Forderung der Theorie ist durch Versuche STEINERS bestätigt, bei denen er die Stromstärke von 0,02 auf 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt steigerte und zugleich die Zuflußgeschwindigkeit verdoppelte, und dadurch die Grenzfläche um 1 cm weiter von der Anode weg verlegte. Wollte man J steigern und die Zuflußgeschwindigkeit nicht vermehren, so würde auch C steigen. Damit aber müßte auch die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Grenzfläche wachsen, und man würde, um sie in bestimmter Entfernung von der Anode zu halten, gezwungen werden, den Zufluß zu beschleunigen.

Man darf nun aber die Stromstärke nicht beliebig groß nehmen. Einerseits würde dann der Laugenzufluß leicht so rasch erfolgen müssen, daß die ruhige Ausbildung der einzelnen Schichten nicht mehr erfolgen könnte. Andererseits ist man aber durch die Natur des Verfahrens an das Vorhandensein eines bestimmt begrenzten Flüssigkeitswiderstandes W gebunden. Je höher nun J wird, um so größer wird das Spannungsgefälle $J \cdot W$ im Elektrolyten, um so schlechter wird die Energieausbeute. W kann man zwar ein wenig verringern, wenn durch lebhafteren Laugenzufluß die Grenzfläche tiefer gehalten, die Anode also dem Glockenrande ein wenig genähert werden kann, aber der dadurch zu erreichende Gewinn steht außer Verhältnis zu dem Energieaufwande, mit dem er erzielt wird.

Folgende von STEINER gefundene Daten belegen dies: Bei $J = 0{,}02$ Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt war die Anode 5 cm, die neutrale Zone 3,5 cm über dem unteren Glockenrande, die Spannung betrug 3,7 Volt. Bei der doppelten Stromdichte konnte die gleiche Entfernung von Anode und neutraler Schicht durch vergrößerte Zuflußgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden, wenn die Anode nur 4 cm über dem Glockenrande stand; die Spannung betrug aber jetzt 4,2 Volt.

Andererseits darf W beim Glockenverfahren, wie ADOLPH gefunden hat, nicht durch erhebliche Temperatursteigerung vermindert werden. Diese bewirkt nämlich einerseits eine starke Erhöhung der Geschwindigkeit, mit welcher das Alkali nach der Anode dringt, andererseits auch derjenigen, mit welcher das gelöste freie Chlor aus der Anodenlösung nach der Kathode hin diffundiert. Oberhalb 50° sind diese Geschwindigkeiten schon so groß, daß das Glockenverfahren undurchführbar wird.

Man darf dieses daher nur bei mäßiger Temperatur betreiben, und da eine zu hohe Stromstärke ja auch durch die JOULEsche Wärme die Badtemperatur erhöht, so spricht auch dieser Umstand dafür, eine Glocke nicht mit zu hohen Stromstärken zu belasten.

Man könnte endlich, angesichts der Formel (ϱ), daran denken, durch Erhöhung des Glockenquerschnittes, von f, J zu vergrößern. Denken wir uns eine große Glocke von kreisförmigem Querschnitt, so tritt der Strom, von der die Glocke umgebenden Kathode her, an ihrem Rande von unten in sie ein. Er sucht dabei aber auf dem kürzesten Wege zur Anode zu gelangen, d. h. je größer die Glocke, um so eher wird der Stromfluß in ihrer Mitte nur gering sein. Da aber die Ausbildung der Schichten von einer gleichmäßigen Vorwärtsbewegung der OH' bedingt ist, kann eine solche Stromverteilung nicht günstig sein, ganz abgesehen davon, daß die Spannung in die Höhe gehen muß, wenn der Strom statt des ganzen nur einen Teil des ihm gehobenen Querschnittes wirklich durchfließt. Man wird diese Schichtenausbildung am gleichmäßigsten erreichen, wenn man rechteckige, schmale Glocken anwendet. Deren Querschnitt kann man dann wesentlich nur durch Vergrößerung der Längenausdehnung steigern, wobei man aber wohl bald an eine von konstruktiven Rücksichten gebotene Grenze kommen wird. Die großen Stromstärken, welche man in der Technik einer Bäderreihe, also jedem einzelnen Bade, zuführt, wird man also zweckmäßig nicht auf eine einzige große Glocke in jedem Bade leiten, sondern wird sie auf eine größere Anzahl kleinerer, schmaler, rechteckiger Glocken leiten, welche in Parallelschaltung in einem Bade vereinigt sind.

δ) Die Art der Ausführung des Glockenverfahrens. Die Ausführung, welche der ÖSTERREICHISCHE VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION dem Glockenverfahren gegeben hat, wird in der Patentschrift folgendermaßen beschrieben: Die Glocke, Fig. 107 im Längs-, Fig. 108 im Querschnitt, besteht aus einem schmalen, rechteckigen, oben geschlossenen, unten offenen Kasten aus Eisenblech, welcher nach innen zu dicht mit isolierendem Material ausgekleidet ist; dieses ragt auch nach unten über den Rand des Eisens heraus. Welcher Art dieses Material ist, wird nicht ausgesprochen, doch wird man wohl nicht fehl gehen, an Glasplatten oder an Zement dabei zu denken. Das Eisen wird mit der negativen Stromleitung verbunden. In der Glocke befindet sich, ihren Querschnitt nahezu ausfüllend, eine horizontal gestellte Kohlenanode A, welche, da das Chlor ja an ihrer Unterseite sich entwickelt, zu dessen Ableitung vielfach durchbrochen sein muß. Der Abstand der Unterseite der Anode vom unteren Glockenrande soll auf jedes Prozent Alkali in der abfließenden Lauge

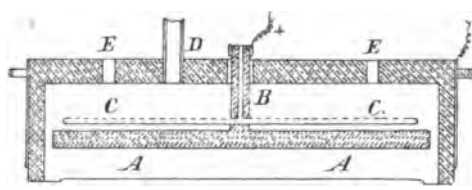


Fig. 107.

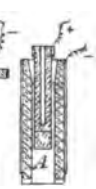


Fig. 108.

mindestens 0,5 cm betragen, womit das Zusammenwirken der oben erörterten Einflüsse auf den Verlauf des Vorganges einen einfachen, empirisch ermittelten Ausdruck findet. Getragen wird die Anode durch einen senkrecht gestellten, durch die Decke der Glocke hindurchgeführten Schaft B, welcher der Länge nach durchbohrt ist und hierdurch auch zur Laugenzuführung dient. Dieses Zuflußrohr setzt sich in zwei horizontale Rohre (C, C) fort, welche durch Öffnungen an ihrer Oberseite die zufließende Chloridlösung sehr gleichförmig über die ganze Glocke verteilen. Die Anode läßt zwischen sich und der Glocke nur einen schmalen Raum, was deshalb wichtig ist, da sonst die zufließende und die unter der Anode verarmte Lösung sich nicht genügend mischen. Außer dem beschriebenen Schaft der Anode trägt das Dach der Glocke zwei Gasentbindungsrohre, von denen das eine D [1]) zu den Chlorkalkkammern, das andere E zur Nachbarglocke führt. Letzteres hat den Zweck, daß der Chlordruck in einer Zelle niemals über den normalen steigen soll, da er ja dann die Lauge nach unten drücken müßte.

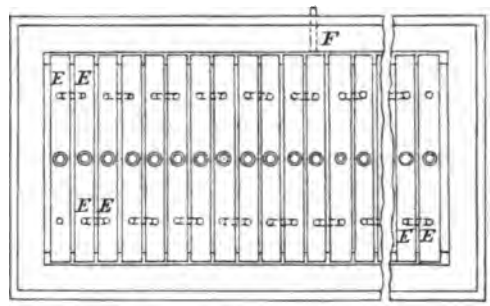


Fig. 109.

Von derartig eingerichteten Glocken sind eine ganze Anzahl (25 Stück), mit ihren Längsseiten nebeneinander gereiht und parallel geschaltet, zu einem Bade vereinigt (Fig. 109 in der Aufsicht, Fig. 110 im Querschnitt). Dessen äußere Wände bestehen aus isolierendem Material, und an einer derselben befindet sich der gemeinsame Alkaliablauf F, während von dem gesamten Zulauf der (wohl zweckmäßig zuvor von Sulfaten bzw. Kalk und Magnesia befreiten) Lauge für jede Glocke ein besonderes Rohr abgezweigt sein muß. Die äußeren Längswände sind an einer Stelle (T in Fig. 110) treppenartig abgesetzt und tragen hier die Schmalseiten der Glocken. Unter diesen befindet sich ein beträchtlicher freier Raum, dessen Vorhandensein für ungehinderten Stromübertritt von den Kathoden in die Glocken von Bedeutung sein dürfte.

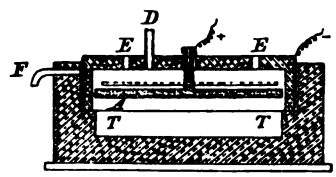


Fig. 110.

Nähere Angaben über die Art des Betriebes, wie Größe der einzelnen Glocke, Stromdichte auf den Glockenquerschnitt und Temperatur der Bäder sind nicht bekannt gegeben. Annähernd dürften nach den Versuchen im kleinen hierfür die Beträge von 0,02 bis 0,04 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt und als Höchsttemperatur 30 bis 35° vermutet werden. C. Haeussermann [2]) berichtet, daß man Alkalilauge von 100 bis 150 g Alkalihydrat im Liter, also etwa 2,5-normale, mit 85 bis 90 % Stromausbeute erhalte bei 4 bis 5 Volt.

Dies stimmt gut überein mit den im kleinen ausgeführten Versuchen: G. Adolph erhielt bei kontinuierlichem Betrieb mit 0,015 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt und 7 cm Entfernung der Anode vom Glockenrande und bei Benutzung 27,5prozentiger Chlorkaliumlösung mit 4,0 Volt und 82,1 % Stromausbeute 2-normale Kalilauge, welche noch 17,5 g KCl und kleine Mengen Hypochlorit und Chlorat in 100 ccm enthielt. Das entweichende Chlor hatte bei Benutzung einer Anode aus Retortenkohle 2 % CO_2 und 1,5 % O_2; der verhältnismäßig beträchtliche Anteil freibleibenden Sauerstoffs ist ein durch die niedere Badtemperatur erreichter Vorteil. O. Steiner gewann mit der gleichen Chlorid-

[1]) In Fig. 109 weggelassen.
[2]) Dinglers polyt. Journ. 315, Heft 30.

lösung 2,25-*n*-Kalilauge mit 91% Stromausbeute bei Benutzung einer Anode aus Acheson-Graphit, während im Anodenchlor 0,6% CO_2 und 0,9% O_2 enthalten waren. Die Entfernung der Anode vom Glockenrande betrug 5 cm, die Badspannung daher nur 3,7 Volt.

Diese Befunde zeigen auf das Deutlichste den großen Einfluß des Kohlenmateriales auf den Verlauf auch des Glockenverfahrens und die erhebliche Bedeutung, welche an Kohlenanoden die Sauerstoffentwicklung durch Salzsäure- und Kohlensäurebildung auf die Stromausbeute und die Reinheit des Chlors ausübt.

Verglichen mit dem Diaphragmenprozeß liefert also das Glockenverfahren bei etwa gleicher Spannung auf dieselbe bzw. eine größere Stromausbeute eine viel konzentriertere Alkalilauge. Es ist also bei ihm die auf die erzeugte Menge Alkali durch den Betrieb ungenutzt hindurchzuführende Salzmenge wesentlich geringer als dort, dazu spart man hier etwas Dampf beim Abdampfen der Lösungen und allen dort zum Heizen der Bäder erforderlichen Dampf, und schont die Anodenkohlen durch Arbeiten bei mäßiger Temperatur. Dadurch kann das Glockenverfahren nicht unerheblich billiger Alkali und Chlor erzeugen als der Diaphragmenprozeß. Wieviel von diesen Vorzügen dadurch wieder wett gemacht wird, daß die Bedienung der Laugenzuflüsse zu den sehr zahlreichen Glocken (in der Aussiger Fabrik sollen nicht weniger als 25000 derselben im Betrieb sein[1]) verhältnismäßig viel Arbeitskräfte erfordern und vielleicht auch leicht Betriebsstörungen mit sich bringen dürfte, ist für den Fernerstehenden zurzeit nicht zu übersehen.

e) Das Quecksilberverfahren.

α) Spezielle Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathoden. Von den zur Gewinnung von Alkali und Chlor betriebenen Verfahren der Alkalichloridelektrolyse ist das Quecksilberverfahren vom Standpunkte der Theorie das einfachste. An einer Quecksilberkathode werden hier die Alkalikationen unter Bildung von Alkaliamalgam entladen; der elektrolytische Vorgang ist hier also das Analogon desjenigen bei der Elektrolyse z. B. von Zinkchlorid- oder Nickelchloridlösungen; die Komplikationen, welche sonst durch das an der Kathode auftretende Alkali entstehen, fallen hier fort. Elektrolysiert man eine neutrale, starke Alkalichloridlösung mit einer Platinanode und einer Quecksilberkathode, welche der Natur des Quecksilbers gemäß horizontal und unter der parallel mit ihr angeordneten Anode liegt, so entsteht an dieser, wenn man wieder von dem sehr geringfügigen Auftreten von Sauerstoff und freier Salzsäure absieht, Chlor und dort Alkaliamalgam in theoretischer Ausbeute. Allerdings gelangt auch bald gelöstes Chlor an die Kathode und kann hier zu dem Nebenvorgange

$$Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl'$$

Anlaß geben. Da aber Chlor in starker Chloridlösung nur wenig löslich ist, kann man durch Anwendung einer hohen kathodischen Stromdichte von etwa 0,1 Amp/qcm die durch diesen Vorgang bedingten Stromverluste auf wenige Prozente beschränken, während sie bei wesentlich niedrigeren Stromdichten sehr beträchtlich werden[2]).

Die Entstehung der Alkaliamalgame an der Kathode bedingt, daß die Zersetzungsspannung beim Quecksilberverfahren höher liegt als bei den anderen, Eisenkathoden anwendenden Arbeitsweisen. Das Potential des Kaliumamalgams

---

[1]) Geht man von der Angabe aus, daß 25000 Glocken in der Aussiger Fabrik im Betrieb sind, und diese mit etwa 3000 P.-S. arbeitet, so ergibt sich für die einzelne Glocke eine Stromstärke von 20 Ampere, wenn man 4 Volt Badspannung annimmt. Bei 0,02 bzw. 0.04 Ampere auf 1 qcm Glockenquerschnitt könnte dieser dann nicht mehr als 1000 bzw. 500 qcm betragen; es müßten also die Glocken ziemlich klein sein.

[2]) F. GLASER, Zeitschr. Elektroch. 8, 552 (1902).

gegen $^1/_1$-n-Chlorkaliumlösung beträgt $\varepsilon_k = +1{,}83$ Volt, das des Natriumamalgams gegen $^1/_1$-n-Chlornatriumlösung + 1,81 Volt[1]), woraus mit Hilfe des Chlorpotentials − 1,36 Volt für die Zersetzungsspannung im ersten Fall 3,19 Volt, im zweiten 3,17 Volt sich ergibt; hiermit stimmen auch die unmittelbaren Messungen[2]) überein. Das elektrolytisch erzeugte Alkaliamalgam verweilt wegen seines geringeren spezifischen Gewichts in den der Oberfläche zunächstliegenden Schichten der Kathode. Da nun Kalium und Natrium große Neigung haben, mit Kristallquecksilber in den Verbindungen KHg_{12} bzw. $NaHg_6$ zu kristallisieren, von denen erstere 1,60% K, letztere 1,87% Na enthält, so wird ein Alkaliamalgam von 1% Alkalimetall schon dickflüssig, ein solches von 1,5 bis 2% aber schon fest. Da man nun das mit Alkalimetall beladene Quecksilber aus der elektrolytischen Zelle fortführen will, um es an anderer Stelle mittels Wasser in Alkalihydrat und Quecksilber zu zerlegen, so muß man eine an 1% nahe herankommende Anreicherung des Alkalimetalles in den oberen Schichten der Kathode vermeiden, das Quecksilber der Kathode muß also schnell immer wieder erneuert werden, also schnell die elektrolytische Zelle durchfließen, und zwar um so mehr, als an der Kathode wie wir sahen, eine hohe Stromdichte erforderlich ist. In der Technik wird diese auf 0,08 bis 0,05 Amp/qcm gehalten und schätzt man den im oberflächlichen Quecksilber erreichten Gehalt an Alkalimetall auf höchstens 0,2%, doch liegen genauere Untersuchungen hierüber noch nicht vor.

Ganz ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt nun freilich die Bildung des Alkaliamalgams nicht, doch ist dieser Stromverlust wohl auf 1 bis 2% zu halten. Dieser Betrag wird um so höher, je alkalireicher das Amalgam wird; man wird ihn daher durch genügende Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers niedrig halten.

Andererseits aber wird die Geschwindigkeit der Amalgamzersetzung, also die Wasserstoffentwicklung durch Temperaturerhöhung gesteigert. Die Angaben darüber, welche Temperaturen noch zulässig seien, schwanken beträchtlich; bald wird 40° als höchste Temperatur angegeben[3]), bald zeigt sich, daß ein Apparat auch bei 55 bis 60° noch befriedigend arbeitet; 70 bis 75° aber sind unter allen Umständen zu vermeiden[4]). Es dürfte für die zulässige Höchsttemperatur wohl auf das Verhältnis der kathodischen Stromdichte zur Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers ankommen, welches die Amalgamkonzentration in der Kathodenoberfläche bestimmt. Wird die einem gegebenen Apparat eigentümliche Höchsttemperatur überschritten, so tritt an der Kathode reichliche Wasserstoffentwicklung auf. Diese ist nicht allein dadurch bedenklich, daß sie die Stromausbeute vermindert und von der Entstehung von unterchloriger Säure und Chlorat im Elektrolyten und demgemäß auch von erheblicher anodischer Sauerstoffentwicklung begleitet ist, sondern auch dadurch, daß der Wasserstoff nach der Anordnung des Quecksilberverfahrens in das Chlor gelangt und mit diesem das höchst explosive Chlorknallgas bildet. Es ist daher bei Betrieb des Quecksilberverfahrens sehr darauf zu achten, daß nicht durch Anwendung allzu hoher Stromdichten der Apparat zu heiß wird, und daß gegebenenfalls gekühlt werden muß.

Die Gefahr des Eintretens erheblicher Wasserstoffentwicklung am Quecksilber ist ferner gegeben, wenn die Chloridlösung auch nur kleine Mengen solcher Metalle enthält, welche sich mit Quecksilber schwer amalgamieren, also insbesondere Eisen. Nach WALKER[5]) soll insbesondere die Gegenwart von Spuren von Eisen dann sehr schädlich sein, wenn die Chlornatriumlösung Kalk- und Magnesiasalze

---

[1]) M. LE BLANC, Zeitschr. phys. Ch. 5, 473 (1890). Vgl. auch F. HABER und M. SACK, Zeitschr. Elektroch. 8, 245; M. REUTER, ebenda 801 (1902).
[2]) F. GLASER, a. a. O.
[3]) Electrochem. Industry, 1, 14 (1903).
[4]) Ebenda 1, 87.
[5]) Ebenda 1, 471.

enthält. Diese wird man jedenfalls durch Sodazusatz entfernen und mit ihnen dabei auch vorhandenes Eisen niederschlagen, ehe man die Chloridlösung zur Elektrolyse bringt. Allerdings sind die Potentiale von Calcium- und Magnesiumamalgam etwas positiver als die der Alkaliamalgame[1]), und kleine Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen im Elektrolyten werden daher für das Quecksilberverfahren ohne Belang sein. Beschickt man aber dieselbe Lösung mit immer frischem Salz, so müssen sich diese Verunreinigungen anreichern, und es kann dann sehr wohl der Fall eintreten, daß auch Calcium- bzw. Magnesiumamalgam entstehen und dadurch Verluste an Alkaliausbeute entstehen. Genauere Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor, aber es dürfte kaum zu bezweifeln sein, daß man für guten Verlauf des Quecksilberverfahrens zweckmäßig größere Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen vom Elektrolyten fern hält.

Als Anodenmaterial benutzt die Technik auch beim Quecksilberverfahren Kohle und zwar heute wohl ganz allgemein Acheson-Graphit. Dadurch werden die oben erörterten Verhältnisse nur unwesentlich verändert. Es liegt ja auf der Hand, daß man ebenso wie an den Kathoden auch an den Kohlenanoden hohe Stromdichte wählen wird, zumal eine solche gerade, wie wir oben sahen (S. 389), für einen möglichst geringen Angriff der Kohlen und daher deren Haltbarkeit besonders günstig ist. Eine kleine Sauerstoffentwicklung an der Anode ist auch dann nicht ganz zu vermeiden; die dabei im Elektrolyten gebildete Salzsäure gibt zu entsprechenden Stromverlusten an der Kathode Veranlassung, indem ihre $H^{\cdot}$ hier alsbald zu Wasserstoff entladen werden. Hierzu kommt, daß auch Kohlenteilchen, welche von der Anode herab auf das Quecksilber fallen, die Wasserstoffentwicklung an diesem etwas fördern. Aber gerade Acheson-Graphit gibt bei hohen Stromdichten besonders wenig Abfall.

Das von der Anode entweichende Chlor enthält beim Quecksilberverfahren also außer ein wenig Sauerstoff und Kohlensäure noch Wasserstoff. Dieser vermag darin in Salzsäure überzugehen. In welchem Umfange dies wirklich eintritt, ist nicht bekannt.

Die insgesamt bei hoher Stromdichte beim Quecksilberverfahren eintretenden Verluste an Stromausbeute dürften auf etwa 5 % zu beschränken sein, so daß dieses Verfahren mit Stromausbeuten von 95 % betrieben werden kann.

Da die Stromstärke, mit welcher ein Apparat belastet wird, hier nach dem Gesagten zweckmäßig recht hoch ist, andererseits aber zur Verkleinerung des Widerstandes die Anoden der Kathode stark genähert werden, so ist das elektrolysierte Flüssigkeitsvolumen nicht groß. Um eine wegen des Eintretens höherer anodischer Sauerstoffentwicklung ebenso wie durch eine Steigerung der Klemmenspannung gleich unliebsame größere Konzentrationsverminderung des Elektrolyten zu vermeiden, läßt man auch die als Elektrolyt dienende starke Chloridlösung in lebhaftem Strome die Zellen durchfließen.

Das Amalgam, welches die Zelle verlassen hat, muß außerhalb derselben durch Einwirkung von Wasser in Alkalihydrat und freies Quecksilber zerlegt werden. Dieser Vorgang ist ein außerordentlich langsamer, und gerade auf seiner großen Langsamkeit beruht ja das Quecksilberverfahren. Für die Amalgamzersetzung aber muß er beschleunigt werden. Man erreicht dies sehr einfach dadurch, daß man das Amalgam unter Wasser mit einem negativeren Metalle berührt. Dadurch schließt man ein galvanisches Element kurz, in welchem das Amalgam die Lösungselektrode ist und am edleren Metall sich Wasserstoff entwickelt. Als letzteres darf man nicht jedes beliebige Metall nehmen, sondern ein solches, welches sich nicht oder nur ganz unbedeutend im Quecksilber löst. Dieses Verhalten kommt besonders dem Eisen zu. Es folgt also daraus, daß man gut tun wird, die Amalgamzersetzung durch Wasser in eisernen Gefäßen vorzu-

[1]) Le Blanc, a. a. O. Vgl. auch W. Kettembeil, Zeitschr. anorg. Ch. 38, 213 (1904).

nehmen. Eine genauere Untersuchung über diese Vorgänge ist noch nicht bekannt gegeben, sie wäre sehr erwünscht.

Nach erfolgter Zersetzung erhält man aus dem Amalgam außer dem wiedergewonnenen Quecksilber, welches zu den Elektrolysierzellen zurückkehrt, chloridfreie Natronlauge, welche auf reines Natronhydrat nur einzudampfen und einzuschmelzen ist.

β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in getrennten Apparaten. Ein Apparat, in welchem das Quecksilberverfahren in der einfachsten Gestalt durchgeführt wird, ist derjenige der Firma SOLVAY & Co.[1]), welcher in Osternienburg bei Bernburg, in Jemappes in Belgien und in einer russischen Fabrik, von denen im Jahr 1900 jede Anlage mit 1000 Pferdestärken arbeitete, betrieben wird[2]). Die Elektrolysierzelle besteht (Fig. 111) aus einem flachen, rechteckigen Gefäß von Steinzeug, vielleicht aber auch von Eisen; im letzteren Falle aber müßten seine Wände nach innen mit nicht leitenden Materialien (wie Zement oder Glas) ausgekleidet sein. Der Boden, durch welchen die negativen Stromleitungen hindurchgehen, besitzt bei *C* eine verstellbare Schranke, welche

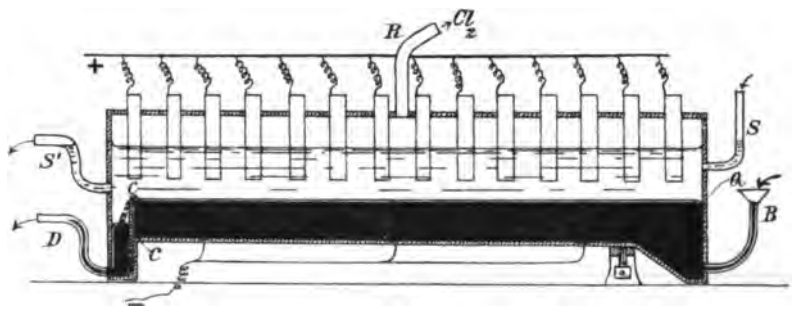


Fig. 111.

den Stand des als Kathode dienenden Quecksilbers *Q* bestimmt. Dieses tritt in *B* in den Apparat, und nimmt, während es unter den Anoden hin nach *C* vordringt, an seiner Oberfläche Natrium auf. *C* wird so gestellt, daß stets nur die amalgamhaltigen obersten Schichten des Quecksilbers ablaufen, wobei darauf zu achten ist, daß sie, solange sie sich unter dem Elektrolyten befinden, den Kontakt mit der Kathode behalten; durch den Überlauf *D* fließt das Amalgam in den Zersetzungsapparat ab, aus welchem das wieder gewonnene Quecksilber nach *B* zurückbefördert wird. Der Elektrolyt tritt bei *S* ein und fließt bei *S'* ab, strömt also parallel zum Quecksilber, wodurch vielleicht auch das Herandringen der mit Chlor gesättigten Anodenlauge an die Kathode beeinträchtigt wird. Die Anoden sind durch den die Zelle dicht abschließenden Deckel geführt, aus welchem das Rohr *R* das Chlor nach den Chlorkalkkammern leitet.

Die Spannung, mit welcher der Apparat betrieben wird, dürfte nach den mit einer ganz ähnlichen Anordnung im kleinen ausgeführten Versuchen F. GLASERS[3]) etwa 5,0 Volt betragen.

Das aus der Zelle in regelmäßigem Strome abfließende Amalgam wird in einem besonderen Apparate zersetzt. Über dessen Einrichtung ist nichts Näheres angegeben. Daß er aus Eisen besteht und Wasser und Amalgam in ihm im Gegenstrom gegeneinander geführt werden, darf man wohl vermuten.

Die Benutzung getrennter Elektrolysier- und Zersetzungszellen ist insofern rationell, als man diese in ihrem Wesen voneinander unabhängigen Vorgänge hier

[1]) D. R. P. 104 900 (1898).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 241 (1900).
[3]) A. a. O.

Keinesfalls dürfte auch das nach anderen Ausführungsformen des Quecksilberverfahrens hergestellte Natronhydrat sein.

In wesentlich anderer, äußerlich scheinbar ähnlicher Weise wie Castner löste K. Kellner das Problem der gleichzeitigen Erzeugung und Zerlegung des Alkaliamalgams. Er läßt die letztere auf chemischem Wege ohne unmittelbare Mitwirkung der Elektrolyse sich vollziehen, und beschleunigt den Vorgang dadurch, daß er das zu zersetzende Amalgam mit Eisen zu einem kurz geschlossenen galvanischen Element vereinigt. Das Prinzip seiner, rein äußerlich betrachtet, nur durch die Schaltungsweise von Castners Verfahren unterschiedenen Arbeitsweise wird durch nebenstehende Fig. 113 erläutert. Die Zelle besteht aus zwei Abteilungen; die eine *A* enthält die Kohlenanode *K* und das Chlorableitungsrohr *C* und wird von starker Chlornatriumlösung durchflossen. Am Boden bei *H* tritt Quecksilber ein und läuft auf dem etwas schräg gestellten Boden der Zelle durch einen die Zwischenwand vom Boden trennenden Schlitz *S* in den Abteil *B*, in welchem sich Wasser bzw. Natronlauge befindet. Das Quecksilber ist unmittelbar an den negativen Pol der Stromquelle angeschlossen, dient hier also allein als Kathode. Um nun in *B* das hier durch- und nach *J* abfließende mit Amalgam beladene Quecksilber in der Zeit seines Verweilens vollständig seines Natriumgehalts wieder zu berauben, ist ein U-förmig gestaltetes Eisenstück *E* in die Flüssigkeit in *B* getaucht und durch eine äußere Leitung metallisch mit dem Quecksilber verbunden. Dadurch ist das galvanische Element

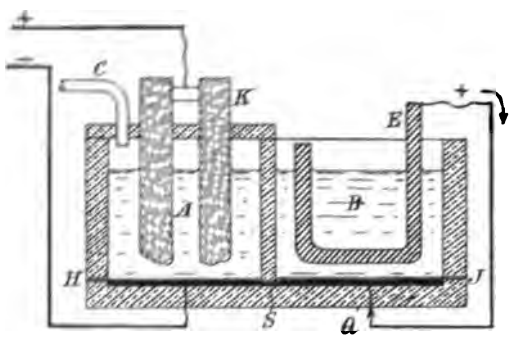


Fig. 113.

Natriumamalgam / Natronlauge / Eisen

kurz geschlossen. In ihm vollzieht sich der ganz analoge Vorgang wie in der mittleren Abteilung der Castner-Zelle; das Natrium des Amalgams löst sich unter Bildung von Natronhydrat, und der Wasserstoff entwickelt sich an *E*. Der Unterschied ist aber folgender: Am Mittelleiter der Castner-Zelle wird der auf seiner Kathodenseite zur Amalgambildung erforderliche Arbeitsbetrag auf der Anodenseite wiedergewonnen, und es ist daher vom äußeren Strome nur die zur Chlorentwicklung an der Kohle und zur Wasserstoffentwicklung am Eisen erforderliche Arbeit zu leisten. Bei der Kellnerschen Schaltung dagegen muß der Strom an der Kathode das Amalgam bilden, seine Polarisationsspannung beträgt also nicht 2,2 sondern 3,2 Volt. Die freie Energie des Amalgams erzeugt im Stromkreise *QE* einen Strom von *E* nach *Q*. Da der Stromkreis aber metallisch kurz geschlossen ist, erfolgt in ihm nur Wärmeentwicklung. Der Betrag der hier verschwindenden elektrischen Energie entspricht der Differenz der beiden bei Castner und bei Kellner erforderlichen Polarisationsspannungen, welcher eben der EMK des Elementes Alkaliamalgam/Wasserstoffgas an Eisen gleich ist. Damit dieses in der erforderlichen Weise wirksam ist, muß, wenn etwa 95 % des elektrolysierenden Stromes in *A* Amalgam bilden, ein Strom von 95 % der Stärke des ersteren dauernd von *E* nach *Q* fließen, während bei Castner ein nur den Ausbeuteverlusten entsprechender Stromanteil im Nebenschluß in entgegengesetzter Richtung fließt. Würde man *E* in *B* bis in das Amalgam einsenken, so würde in dieser Anordnung die Kellnersche Schaltung nur die im Stromkreise *QE* zum Teil außerhalb der Zelle auftretende Wärmeentwicklung ganz in den Raum *B* verlegen.

Die nach den Grundsätzen von CASTNER und von KELLNER betriebenen Anlagen sind in Europa zu einer einzigen Unternehmung, der CASTNER-KELLNER-COMPAGNIE, vereinigt, welche namentlich in Weston-Point in England ein Werk mit 2000 Pferdestärken betreibt. Auch an anderen Orten benutzen Fabriken die Kellnerschen Verfahren. KELLNER hat nach seinem Prinzip eine Anzahl mit großem Scharfsinn und erfinderischem Geschick ersonnene Apparate konstruiert[1]); welche Ausführungsform seines Verfahrens wirklich technisch benutzt wird, ist nicht bekannt.

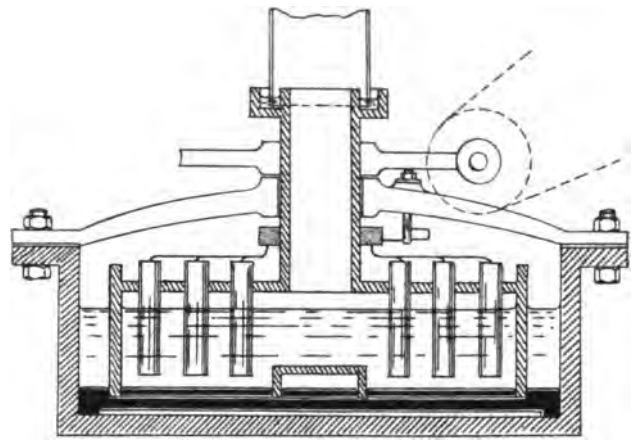


Fig. 114.

Es sei daher als Typus dieser Art von Apparaten eine in ihrem Wesen auf KELLNERS Prinzip beruhende, und dasselbe in recht vollkommener Form zur Anwendung bringende Anordnung von J. G. A. RHODIN[2]) hier beschrieben, welche in Nordamerika auch im großen, scheinbar aus äußeren Gründen nur vorübergehend, betrieben wurde[3]). Der Apparat (im Querschnitt Fig. 114) besteht zunächst aus einem flachen zylindrischen Gefäß aus Eisen, auf dessen Boden sich das Quecksilber befindet, und welches als Kathode dient. In diesem äußeren Gefäß hängt ein zweites, aber aus Ton bestehendes, ebenfalls flach zylindrisch gestaltetes Gefäß, welches nach unten eine Anzahl kurzer offener Rohrstutzen trägt, mit welchen es in das Quecksilber eintaucht; im übrigen ist es nach außen geschlossen, und unten und an der äußeren Seite mit Eisenblech umkleidet. Über jeder der unteren Öffnungen (Fig. 115 zeigt das innere Gefäß von unten betrachtet) befindet sich eine aus einem Bündel von Graphitstäben bestehende Anode, deren Kopf mit Blei ausgegossen und an die positive Stromleitung angeschlossen ist. Die Glocke geht nach oben in einen längeren, zentralen Zylinder über, welcher von einem Zahnrade umfaßt und durch dieses und einen Antrieb mit der Glocke in Umdrehung versetzt wird. Am oberen Rand enthält der Zylinder einen Wasserverschluß, in welchen der untere Rand des zur Chlorableitung dienenden

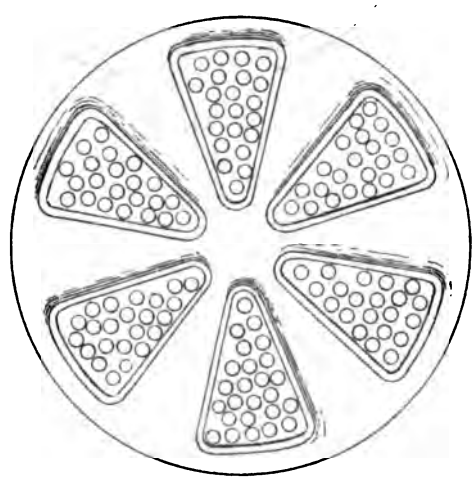


Fig. 115.

[1]) D. R. P. 80212 (1894), 85360 (1894), 86567 (1895), Engl. Pat. 20259 von 1894.
[2]) D. R. P. 102774 (1896).
[3]) Vgl. F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 356 (1903); J. W. RICHARDS, Elektrochem. Ind. 1, 86 (1902).

Rohres eintaucht. Außerdem führen (in der Figur nicht gezeichnet) von oben her durch diesen Zylinder Zu- und Ableitungsrohr für die die Glocke dauernd durchströmende Kochsalzlösung. Zwischen dem inneren und dem äußeren Gefäße befindet sich Wasser bzw. Natronlauge. Von dem Quecksilber ist immer nur der unter den Rohrstutzen befindliche Teil Kathode und wird mit Natrium beladen. Es kommt nun darauf an, daß immer frisches Quecksilber unter die sich bewegenden Rohrstutzen und zugleich das mit Natrium beladene Quecksilber unter das äußere Wasser gelangt. Damit dies leicht geschieht und das Quecksilber von den Rohrstutzen nicht mitgenommen wird, sind auf dem Boden des äußeren Gefäßes radiale Schienen angebracht (Fig. 116), welche in der Bewegungsrichtung etwas nach vorn gestellt sind, und bewirken, daß durch die Bewegung des Apparates die innen befindlichen Anteile des Quecksilbers nach außen getrieben werden. Da das das Quecksilber enthaltende Gefäß wie die äußere Belegung des inneren Tongefäßes aus Eisen bestehen, liegt das kurz geschlossene Element Eisen, Natriumamalgam vor, welches für die schnelle Zersetzung des letzteren wesentlich ist. Da aber die Tatsache besteht, daß auch in solchem Element die vollkommene Zersetzung des Amalgams gewisse Zeit erfordert, so macht man die mit Wasser in Berührung befindliche Quecksilberfläche etwa 4 bis 5 mal so groß wie die als Kathode dienende, um der Amalgamzersetzung die genügende Zeit zu lassen. Bei einer kathodischen Stromdichte von 0,25 Amp/qcm und 25 bis 30 Umdrehungen des inneren Gefäßes in der Minute, kann der Apparat bei etwa 60° und mit einer Spannung von 4 Volt betrieben werden.

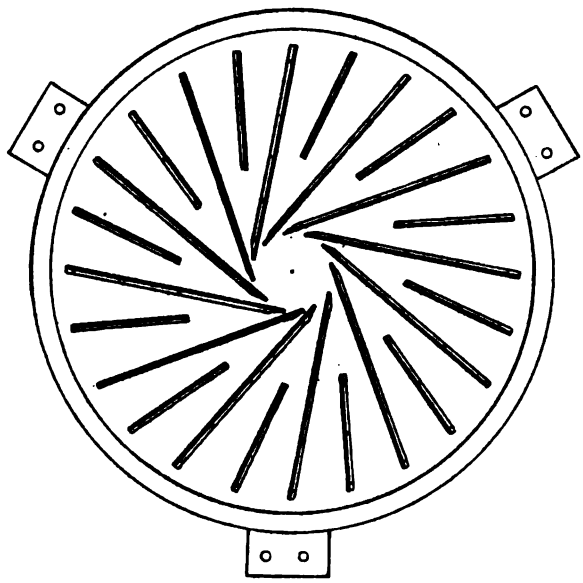


Fig. 116.

δ) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken. Das Quecksilberverfahren ist, wie man sieht, durch die Einfachheit seines Betriebes, sowie die Möglichkeit, bei sehr guter Stromausbeute chloridfreie Alkalilauge zu gewinnen, dem Diaphragmen- und dem Glockenverfahren überlegen. Dagegen besteht sein großer Nachteil in dem Gebrauch großer Mengen des teuren Quecksilbers. Der oben für die Castner-Zelle angegebene Bedarf von etwa 45 kg Quecksilber[1]), dürfte auch für die Kellnerschen Apparate zutreffen, und vom Solvay-Apparat wohl noch übertroffen werden. Immerhin ist zu beachten, daß in den hier genannten Anlagen allein 11000 Pferdestärken dem Quecksilberverfahren dienen, dieses also, wenn die oben gegebene Schätzung von insgesamt 13000 Pferdestärken auf den Diaphragmenprozeß nicht erheblich zu niedrig gegriffen ist, nach dem Umfange seiner Betriebe dem Diaphragmenprozeß nahe steht. Die Sachlage würde sich noch mehr zu seinen Gunsten verändern, wenn es gelänge, den Queck-

[1]) Für die 6000 pferdige Anlage der CASTNER ELECTROLYTIC ALKALI Co. berechnet sich für 1620 Zellen ein Quecksilberbedarf von 72900 kg, welcher einem Kapital von etwa 360000 Mk. entspricht. Welche Quecksilberverluste in Rechnung zu setzen sind, ist nicht bekannt.

silberbedarf einzuschränken. Hierbei ist zu bedenken, daß nur eine dünne oberflächliche Schicht des Quecksilbers der Träger des Amalgams ist, und die größte Menge des benutzten Quecksilbers im Grunde wesentlich zum Transport jener Schicht dient. Ein interessanter Versuch, den Bedarf an Quecksilber tunlichst auf die eben zur Aufnahme des Alkalimetalles erforderliche Menge einzuschränken, ist neuerdings von GURWITSCH[1]) gemacht. Er sucht dies dadurch zu erreichen, daß er das Quecksilber aus feinen Öffnungen über schräg stehende, mit dem negativen Strome verbundene Eisenbleche rieseln läßt. Alkaliamalgam benetzt Eisenflächen sehr gut; kathodische Polarisierung des Amalgams freilich beeinträchtigt durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Quecksilbers diese Benetzung. Bringt man aber auf dem Eisen in der Strömungsrichtung des Quecksilbers etwa 1 mm breite und etwa ebensoweit voneinander entfernte Riefen an, so hindern diese durch ihre Oberflächenwirkung das Zusammengehen des Quecksilbers bzw. Amalgams bei kathodischer Polarisierung, und man kann über eine solche schräg gestellte Eisenelektrode Quecksilber in sehr dünner, das Eisen ganz bedeckender Schicht herabrieseln lassen und es dabei mit Alkalimetall beladen. Das abfließende Amalgam würde man dann in einen besonderen Zersetzungsapparat führen. Die im kleinen hierüber von W. KETTEMBEIL[2]) und von L. CARRIER[3]) ausgeführten Versuche zeigen, daß hierbei die Stromausbeute auch bei der sehr hohen Stromdichte von 0,3 bis 0,5 Amp/qcm eine niedrige ist, wahrscheinlich weil bei dem sehr raschen Fluß des Amalgams reichlich gelöstes Chlor an die Kathode getrieben wurde und mit dem Amalgam reagierte. Immerhin erscheinen die bei dieser Arbeitsweise verfolgten Gesichtspunkte entwicklungsfähig.

f) Das Verfahren der Brüder ACKER.

Eine an das Quecksilberverfahren in gewissem Sinne sich anschließende, in den letzten Jahren nach langen Mühen lebensfähig ausgestaltete Arbeitsweise zur elektrolytischen Gewinnung von Ätznatron und Chlor aus Chlornatrium ist diejenige der Brüder C. E. ACKER und A. E. ACKER[4]). Es handelt sich hierbei allerdings nicht um die Elektrolyse wässeriger Chlornatriumlösung, sondern um diejenige geschmolzenen Chlornatriums; der Vollständigkeit halber sei aber dieser interessante Prozeß auch hier erwähnt.

Seine Grundzüge bestehen darin, daß geschmolzenes Kochsalz mit Graphitanoden und einer ebenfalls geschmolzenen Bleielektrode elektrolysiert wird. Letztere nimmt hierbei bis 4% Natrium auf, und diese Legierung wird dann bei Rotglut durch Einpressen von Wasserdampf nach der Gleichung

$$Pb_X Na + H_2O \rightarrow Pb_X + NaOH + H \tag{23}$$

in geschmolzenes Blei, geschmolzenes Ätznatron und Wasserstoff zerlegt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in flachen, aus feuerfesten Steinen gebauten Mulden, auf deren Boden geschmolzenes Blei sich befindet. Nach oben hin ist der Ofen lose abgedeckt, und durch den Deckel sind eine Reihe auf und ab bewegliche Graphitanoden geführt, welche nahe bis an die Bleioberfläche reichen. Aus ihnen tritt der Strom mit der großen Dichte von 2,9 Amp/qcm aus, und die hierbei erzeugte Joulesche Wärme hält das Kochsalz im Ofen ein wenig über seiner Schmelztemperatur, ohne daß äußere Erhitzung notwendig ist. Dadurch wird auch das Ofenmaterial sehr geschont. Das entweichende Chlor wird seitlich nach unten in die Chlorkalkkammern abgesaugt, so daß also der obere lockere Abschluß des Ofens ohne Bedenken ist und nur eine starke Vermischung des Chlors mit Luft veranlaßt. Das mit Natrium beladene Blei wird

[1]) D. R. P. 145749 (1902).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 10, 561 (1904).
[3]) Ebenda 10, 566 (1904).
[4]) F. HABER, Zeitschr. Elektroch. 9, 864 (1903); vgl. auch Elektroch. Ind. 1, 54 (1902).

dadurch, daß man in einen Seitenteil des Ofens, welcher mit dessen Sohle kommuniziert, Wasserdampf von 2,8 Atmosphären Druck einbläst, fortwährend nach diesem Ofenteil angesaugt. Hier findet die Zersetzung statt, der Dampfstrahl bricht sich an der Wölbung der Zersetzungskammer und führt die Zersetzungsprodukte in einen seitlichen Kanal, in welchem sich das Blei und das geschmolzene Ätznatron darüber ansammelt, während der Wasserstoff seitlich oben herausbrennt. Das Blei kann in den unteren Ofenteil zurückfließen und steigt von hier wieder unter die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, belädt sich hier von neuem mit Natrium, gelangt nach dem Zersetzungsraum und läuft so unter der bewegenden Wirkung des Dampfstrahles dauernd und schnell durch den Ofen, während das Ätznatron über eine Lippe der Sammelrinne ununterbrochen abläuft, in kleinen Behältern aufgesammelt, zwecks Absetzenlassens kleiner Mengen aus dem rohen Salz stammender Magnesia einmal umgeschmolzen wird, und dann alsbald Handelsware von hoher Reinheit liefert.

Hier wird also jedes Wiederabdampfen des zum Lösen des Salzes benutzten Wassers vermieden, ein erheblicher Dampfbedarf ist aber trotzdem für Bewegung und Zersetzung des Bleinatriums auch hier vorhanden. Der Strom muß hier außer der zur Erzeugung von Chlor und Natrium erforderlichen Energie auch diejenige zur Schmelzung des Kochsalzes geben; die Badspannung ist daher hier verhältnismäßig hoch und beträgt 6 bis 7 Volt. Die Stromausbeute beläuft sich auf 93 %, die Stromverluste rühren von einer in geringem Maße vor sich gehenden Wiedervereinigung von Chlor und Natrium her. Eine mit 3000 Pferdestärken nach diesem Verfahren arbeitende Anlage wird seit einigen Jahren in Niagara Falls von den Brüdern ACKER dauernd betrieben.

Besondere Schwierigkeiten hat die Durchführung des Verfahrens dadurch geboten, daß das entwickelte Chlor anfangs reichlich Salzsäure enthielt. Diese entstammt einerseits der im Salz vorhandenen Feuchtigkeit, welche teils als solche, teils nach ihrer elektrolytischen Zerlegung: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows O + 2\,HCl$ bzw. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$ reagiert, andererseits aber auch dem Wasserdampf der von außen in den Ofen dringenden Luft. Durch scharfes Vortrocknen des Salzes sowie durch kräftige Luftzufuhr und dadurch vermutlich bewirkte schnellere Abkühlung der Gase hat man die Salzsäurebildung hintangehalten, muß aber natürlich die zur Aufarbeitung stark verdünnten Chlors besonders geeigneten Hasencleverschen Chlorkalkapparate benutzen.

4. Elektrolyse wässeriger Bromidlösungen.

a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide.[1])

Bei der Elektrolyse einer neutralen, nicht zu verdünnten Lösung eines Alkalibromids entsteht der oben allgemein gegebenen Theorie zufolge aus dem an der Kathode sich bildenden Alkalihydrat und dem an der Anode abgeschiedenen Brom im Elektrolyten Hypobromit. Ist schon bei der Chloridelektrolyse an einer Platinanode im Anfang die anodische Sauerstoffentwicklung gering, so ist sie bei dem erheblich tieferen, zur Bromabscheidung erforderlichen Anodenpotential zunächst verschwindend klein. Das von der Anode kommende freie Brom bildet in der Anodennähe freie unterbromige Säure, und die von dieser veranlaßte sekundäre Bromatbildung hat, wie wir oben sahen, einen etwa hundertmal so großen Geschwindigkeitskoeffizienten als die Chloratbildung. Es wird also hier auch in neutraler Lösung in der Nähe der Anode schon bald nach Beginn der Elektrolyse das Hypobromit reichlich durch sekundäre Reaktion in Bromat übergehen können, und zwar um so schneller, je höher seine Konzentration wird.

[1]) H. PAULI, Zeitschr. Elektroch. 3, 474 (1897); H. KRETZSCHMAR, ebenda 10, 802 (1904).

Diese von der Theorie angezeigte Möglichkeit tritt nun in neutraler, langsam bewegter Bromidlösung an einer platinierten Anode in der Tat ein, und zwar in dem Maße, daß schließlich die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung die der Nachlieferung des Hypobromits erreicht, die Bromatbildung also gänzlich sekundär erfolgt. Man überzeugt sich hiervon dadurch, daß unter den genannten Bedingungen Hypobromit und bald nach Beginn der Elektrolyse auch Bromat entstehen, ohne daß eine nennenswerte Sauerstoffentwicklung stattfindet, welche ja einen besonderen Bromat bildenden Anodenvorgang anzeigen könnte. Den zeitlichen Verlauf der Hypobromit- und Bromatbildung bei der Elektrolyse einer starken, neutralen Bromidlösung an platinierter Anode zeigen die ausgezogenen Kurven in nebenstehender Zeichnung (Fig. 117).

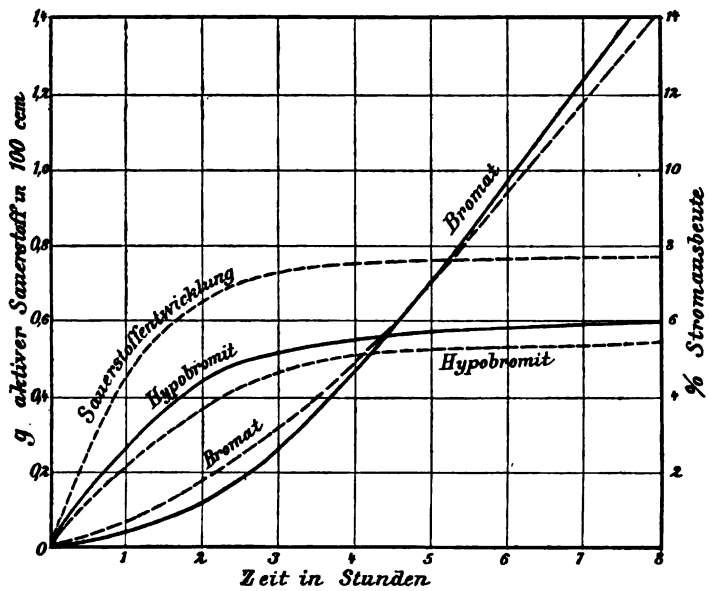


Fig. 117.

Da für die sekundäre Bromatbildung nicht, wie in neutraler Lösung an platinierter Anode für den Eintritt der anodischen Chloratbildung, eine bestimmte Konzentration des Hypohalogenits abgewartet zu werden braucht, setzt die Bromatbildung sehr bald mit der Hypobromitbildung ein und verläuft nur zunächst etwas langsamer als diese, bis sie mit Zunahme der Hypobromitkonzentration die gleiche Geschwindigkeit wie die vom Strome bewirkte Nachlieferung des Hypobromits erreicht. Ganz ähnlich gestaltet sich auch der zeitliche Verlauf der Chloratbildung in schwach saurer Lösung, also da, wo wir sekundäre Chloratbildung annehmen mußten.

Da die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung mit der Temperatur steigen muß und auch, wie H. KRETZSCHMAR feststellte und theoretisch begründete, das gleiche mit sinkender Bromidkonzentration geschieht, so sind auch diese Umstände der Ausbildung höherer Hypobromitkonzentrationen ungünstig, dem zeitigeren Überwiegen der Bromatbildung aber günstig. Gesteigerte Stromdichte bedeutet Erhöhung der Nachlieferungsgeschwindigkeit des Hypobromits, dieses muß also eine höhere Konzentration annehmen, damit seine Umwandlungsgeschwindigkeit mit jener Schritt halten kann. Diese vom Versuche bestätigten Forderungen zeigen, daß in neutraler Lösung dieselben Bedingungen die Anreicherung des

Hypobromits fördern wie die des Hypochlorits, obgleich die in beiden Fällen bestimmenden Vorgänge von verschiedener Art sind.

Es kann nun aber auch bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen an der Anode etwas stärkere Sauerstoffentwicklung eintreten und zwar einerseits an platinierter Anode dann, wenn man den Elektrolyten sehr lebhaft rührt, andererseits ganz allgemein an glatter Platinanode. Stets aber hält sie sich hierbei in engen Grenzen und umfaßt kaum mehr als 5 bis 7% der Stromarbeit.

Während unter den zuvor betrachteten, bei mäßiger Flüssigkeitsbewegung an platinierter Anode eintretenden Verhältnissen stets gewisse Mengen freien Broms an der Anode sichtbar bleiben, tritt dies bei sehr schneller Durchrührung des Elektrolyten nicht hervor. Dann gelangt auch Hypobromit bis an die Anode und übt hier, wie wir oben sahen (Fig. 83, S. 346), eine geringe depolarisierende Wirkung aus, indem es die Konzentration des freien Broms an der Anode vermindert und diejenige der OH' erhöht. Das zur Bromionenentladung an platinierter Anode erforderliche Anodenpotential erlaubt den Beginn der Sauerstoffentwicklung aus fast neutraler, um so mehr also auch aus ganz schwach alkalischer Lösung, und daher tritt sie ein. Da aber mit OH' auch BrO' an die Anode gelangt, können letztere Anionen auch von dem entweichenden Sauerstoff primär oxydiert werden. Je mehr aber diese Möglichkeit besteht, um so weniger Br_2 bzw. $KOBr$ kann an der Anode frei bleiben, um so geringer wird die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung, und um so mehr tritt die primäre Bromatbildung in den Vordergrund. Diese erfolgt mit solcher Stromausbeute, daß jetzt die Hypobromitkonzentration unterhalb des Betrages bleibt, welcher bei überwiegend sekundärer Bromatbildung im Elektrolyten schließlich konstant wird.

Auch bei sehr kleiner OH'-Konzentration kann die Sauerstoffentwicklung an einer glatten Platinanode eintreten, da deren Potential, wie Fig. 83 zeigte, auch bei der Bromidelektrolyse verhältnismäßig hoch liegt. Da aber mit zunehmender Hypobromitkonzentration die OH'-Konzentration im ganzen Elektrolyten steigt, muß sie auch an der Anode größer werden, infolgedessen steigt am glatten Platin die anodische Sauerstoffentwicklung mit der Hypobromitkonzentration an und wird mit ihr konstant, wie es die auf glattes Platin bezüglichen, gestrichelten Kurven in Fig. 117 dartun. Einer gesteigerten OH'-Konzentration muß auch eine höhere BrO'-Konzentration an der Anode entsprechen; es kann daher jetzt, aber wohl nur in kleinem Maße, auch BrO' primär oxydiert werden, so daß die Hypobromitkonzentration nicht ganz so weit ansteigt wie an platinierter Anode, wenn an solcher keine wesentliche Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Zum Unterschied von der elektrolytischen Entstehung des Chlorats in neutraler Lösung ist aber hervorzuheben, daß die Sauerstoffentwicklung für die Bromatbildung nicht notwendig ist. Gesteigerte Temperatur, welche ja die alsbald mit der Bromentladung einsetzende sekundäre Bromatbildung stark beschleunigt, erlaubt z. B. bei 50° im neutralen Elektrolyten eine nur so geringfügige Hypobromitkonzentration, daß die Sauerstoffentwicklung auch an glatter Anode nicht 1% der Stromarbeit übersteigt; hier also entsteht das Bromat wieder so gut wie ausschließlich sekundär.

Der außerordentlichen Schnelligkeit, mit welcher sich die Bromatbildung rein chemisch schon bei ganz schwacher Ansäuerung einer Hypobromitlösung vollzieht, entspricht es, daß schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration in einer stromdurchflossenen Bromidlösung die Konzentration des Hypobromits auch bei gewöhnlicher Temperatur so niedrig hält, daß an glatter Anode kaum mehr Sauerstoff auftritt, und die Bromatbildung mit etwa 99% Stromausbeute verläuft. Es genügt hierzu, daß man den bei der Bromidelektrolyse behufs Vermeidung der Reduktion unerläßlichen Chromatzusatz dem Elektrolyten in Gestalt von 0,2 g Kaliumbichromat auf 100 ccm erteilt.

Eine etwas stärkere alkalische Bromidlösung gibt im Anfange der Elektrolyse stets zur Sauerstoffentwicklung Veranlassung. Diese kann aus $^1/_1$-n-alkalischer

Lösung am glatten Platin bei −0,86 Volt, am platinierten bei −0,66 Volt beginnen, während das Potential $Br_2/3n\text{-}KBr$, mit Br_2 gesättigt, bei −1,10 Volt liegt. Die bei der Sauerstoffentwicklung stets eintretende starke Steigerung des Anodenpotentials und die depolarisierende Wirkung von OH' auf die Bromentladung bringen es aber zuwege, daß diese auch in alkalischer Lösung alsbald nach Beginn der Elektrolyse einsetzt. Da das dabei abgeschiedene Brom aber OH' an der Anode verbraucht, muß der Umfang der Bromentladung noch zunehmen, der der Hydroxylentladung aber zurücktreten. Es kommt nun sehr an auf Alkalikonzentration, Stromdichte und die Geschwindigkeit, mit welcher der an der Anode veränderte Elektrolyt von hier wieder fortgeführt wird, wie der Verlauf der Elektrolyse sich gestaltet.

Sorgt man in etwa $^1/_1$-n-alkalischer Lösung für energisches Durchrühren des Elektrolyten, so werden an der Anode freies Brom und unterbromige Säure in nur so geringen Mengen bestehen, daß eine nennenswerte sekundäre Bromatbildung nicht eintritt. Dagegen gelangen BrO' an der Anode zur primären Oxydation. Diese aber verläuft auch in etwas stärkerer Hypobromitlösung nicht mit solcher Geschwindigkeit, daß alles an der Anode auftretende Hypobromit sofort auch oxydiert werden müßte. Dieses kann sich im Elektrolyten anreichern, bis hier seine Konzentration so groß wird, daß an der Anode so viel Hypobromit oxydiert wie neu gebildet wird. Bis dies erreicht ist, steigt der anodische Sauerstoffverbrauch, es nimmt also jetzt die Sauerstoffentwicklung bei zunehmender Hypobromitkonzentration ab. Die letztere aber kann hier durchaus nicht auf so kleinen Werten verharren wie die Hypochloritkonzentration bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen. Der vollkommenen Verschiedenheit der Anodenvorgänge, welche in beiden Fällen die Halogenatbildung herbeiführen, entspricht es ferner, daß der Einfluß der Temperatur und der Stromdichte auf die primäre Bromatbildung gerade der entgegengesetzte wie auf die Chloratbildung in alkalischer Lösung (vgl. S. 367—369) ist, d. h. mit gesteigerter Temperatur bzw. mit abnehmender Stromdichte wird die erreichbare Konzentration des Hypobromits auch in alkalischer Lösung kleiner, weil beide Umstände die primäre Oxydation einer Hypobromitmenge befördern.

Das Gegenstück zu dem eben erörterten Falle der Bromidelektrolyse in alkalischer Lösung tritt ein, wenn die Alkalität der Lösung geringer, z. B. 0,3-normal, die Stromdichte hoch ist, und die Bedingungen für rasche Erneuerung der anodisch veränderten Lösung ungünstig sind. Letzteres ist z. B. bei mäßiger Bewegung der Elektrolyten und bei Benutzung einer platinierten Anode der Fall; das diese bedeckende Platinmohr kann leicht durch seine schwammige Beschaffenheit abgeschiedenes Brom in freiem Zustande enthalten, trotz alkalischer Reaktion der umgebenden Lösung. Dann kann an der Anode die OH'-Konzentration so klein werden und bleiben, daß dauernde nennenswerte Sauerstoffentwicklung nicht stattfindet, und nur die an der Anode neben Br_2 vorhandene $HOBr$ ankommendes Hypobromit sekundär in Bromat verwandelt. Da aber in alkalischem Elektrolyten das Verhältnis $\frac{HOBr}{\overline{BrO'}}$ nahe an der Anode kleiner sein muß als unter gleichen Bedingungen in neutraler Lösung, so muß dort die Bromatbildung langsamer verlaufen als hier, d. h. die Hypobromitkonzentration muß unter den gedachten Bedingungen höher steigen als in neutraler Lösung. Auch dies entspricht den tatsächlich beobachteten Verhältnissen und zeigt wieder den großen Unterschied zwischen dem Verlauf der Bromid- und Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung, in welcher bei der letzteren mit zunehmender Alkalität stets die Hypochloritkonzentration abnimmt.

Zwischen beiden Grenzfällen sind nun bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen je nach den Versuchsbedingungen die mannigfachsten Erscheinungen

möglich und auch in dem von der Theorie angezeigten Sinne beobachtet ist. Stets aber führt das Zusammenwirken von sekundärer und primärer Bromatbildung dahin, daß es bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen zu einer sehr erheblichen Sauerstoffentwicklung nicht kommt, und diese den Betrag von 10% der Stromarbeit kaum überschreitet, die elektrolytische Bromatdarstellung also stets mit sehr guter Stromausbeute möglich ist. Hypobromit kann elektrolytisch in etwa äquivalenter Konzentration hergestellt werden wie Hypochlorit, aber mit schlechterer Stromausbeute als dieses, da stets die Bromatbildung sehr bald nach Beginn der Elektrolyse in beträchtlichem Umfange einsetzt.

b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen.

α) Darstellung von Bromaten. Eine technische Anwendung findet die Elektrolyse der Alkalibromidlösungen für die Herstellung der als Bromüberträger oder zu sonstigen Oxydationen benutzbaren bromsauren Alkalisalze, deren Gewinnung auf diesem Wege eine außerordentlich einfache ist. Nach den voraufgehenden theoretischen Erörterungen wird man dabei von der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen absehen, da hier durch Sauerstoffentwicklung Stromverluste eintreten; das gleiche tritt, wenn man nicht bei höherer Temperatur arbeitet, auch in neutraler Lösung an glatten Platinanoden ein. Da die Benutzung platinierter Anoden — von anderen Umständen abgesehen — sich deshalb hier verbietet, weil auskristallisierende Bromate sich zunächst auf und in der Platinierung festsetzen und dadurch erhebliche Störungen veranlassen, so tut man gut, zur elektrolytischen Bromatgewinnung eine durch etwas Bichromat ganz schwach saure, nicht zu schwache Bromidlösung zu verwenden. Als Anodenmaterial kommt hier glattes Platin in Betracht, vielleicht auch das geschmolzene Eisenoxyduloxyd. Weil bei Benutzung des genannten Elektrolyten anodisch kaum Sauerstoff auftritt, könnte man auch an die Anwendung von Kohlenanoden denken. Da aber zumal das Kaliumbromat ziemlich schwer löslich ist und leicht an und in der Kohle auskristallisiert, dabei aber die Anode zerbröckeln, ja ganz zersprengen kann, dürfte sich die Anwendung von Kohlenanoden hier kaum empfehlen. Als Kathodenmaterial besitzt hier die Kohle dieselben Vorzüge wie für die Chloratherstellung. Arbeitet man mit einer glatten Platinanode, so gelingt bei Stromdichten z. B. von 0,4 bis 0,15 Amp/qcm die elektrolytische Bromatdarstellung aus dem angegebenen Elektrolyten mit nahezu der theoretischen Stromausbeute.

β) Gewinnung von Brom. Auch für die technische Gewinnung des freien Broms spielt dem Anschein nach die Elektrolyse eine beträchtliche Rolle. Für die Darstellung dieses Elementes kommt wesentlich die Endlauge, welche von der Gewinnung der Kalisalze abfließt, in Frage. Diese enthält neben viel Chlormagnesium (30 bis 32%), einige Prozente an Magnesiumsulfat, Kalium- und Natriumchlorid, und 0,2 bis 0,3% Brom als Bromid. Früher geschah die Abscheidung des Broms aus solchen Lösungen allgemein durch Einleiten von Chlor: $Cl_2 + 2\,Br' \rightarrow Br_2 + 2\,Cl'$, wobei leicht eine Entstehung von etwas Chlorbrom eintritt. Diese chemische Entbromung beruht darauf, daß das Chlor ein erheblich höheres Potential besitzt als das Brom. Deshalb muß dieses auch durch Elektrolyse vor dem Chlor abgeschieden werden. Es kann daher der Strom bei guter Bewegung des Elektrolyten diesen an der Anode, zumal bei geringer Stromdichte, praktisch fast völlig entbromen, ehe er die Chlorentladung beginnt. Damit nun aber auf ein gegebenes Lösungsvolumen keine größere Strommenge kommt, als zur Abscheidung seines kleinen Bromgehalts erforderlich ist, muß der Elektrolyt einen von bestimmter Stromstärke durchflossenen Apparat mit einer dieser letzteren entsprechenden Geschwindigkeit durchströmen:

[1]) H. Kretzschmar, a. a. O.

ist diese im Verhältnis zur Strommenge zu klein, so kann wohl auch hier Chlorbrom entstehen.

Eine hierfür dienende Anordnung ist von A. WÜNSCHE [1]) durchgearbeitet und auf den KONSOLIDIERTEN ALKALIWERKEN in Westeregeln von 1894 an eine Anzahl von Jahren in Betrieb gewesen. Die aus Zement hergestellten rechteckigen Bäder (50 × 60 cm bei 32 cm Tiefe) sind abgedeckt, und in dem Deckel sind mehrere breite und parallele Rinnen eingeschnitten, welche jede eine Anzahl Öffnungen tragen. In diese sind zylindrische Tonzellen mit ihrem oberen Rande dicht eingegossen und hängen bis fast auf den Boden des Bades herab. In diesen Tonzellen befinden sich die Kathoden. Außerhalb der Tonzellen und zwischen ihnen senkrecht angeordnet, sind als Anoden eine Anzahl Kohlenstäbe in das Innere des Bades eingeführt, während ihr oberer Teil zwischen den die Kathodenzellen tragenden Rinnen aus dem Deckel herausragt und in diesen mit Gips eingekittet ist.

Der Elektrolyt fließt nun, und zwar etwa 80° heiß, durch den Anodenraum; hier wird das Brom abgeschieden, bleibt in der Flüssigkeit gelöst und wird dieser durch Dampfdestillation entzogen, nachdem sie aus dem Anodenraum in einen Kolonnenapparat übergeführt ist. Die entbromte Lauge wird auf die Rinnen des das Elektrolysiergefäß abschließenden Deckels geleitet, durchströmt alle Kathodenzellen und läuft dann ab, wobei noch ihre Wärme zur Anheizung frischer, ihr im Gegenstrom entgegengeführter Lauge ausgenutzt wird.

In den Kathodenzellen scheidet sich Wasserstoff ab, und entsteht Magnesia. Würde diese sich auf der Kathode niederschlagen, so erhielte diese sehr bald dicke, schlecht leitende Überzüge dieses Oxyds. Da aber die sich bildende Menge Magnesia nur dem abgeschiedenen Brom entspricht, also klein ist im Vergleich zum Chlormagnesiumgehalt des Elektrolyten, so kann sie sich in diesem lösen, falls die Kathoden energisch von der Lauge bespült werden. Hierin liegt eine große Schwierigkeit des Verfahrens, und die Einrichtung der Kathoden muß so getroffen sein, daß an ihnen geringe Stromdichte herrscht und der Elektrolyt rasch vorbeiströmt. Man hat deshalb anfangs als Kathoden Kohlenrohre benutzt und den Elektrolyten an ihnen herab und dann in ihnen wieder herauf und zur nächsten Zelle strömen lassen. Als zweckmäßiger aber hat es sich erwiesen, die Tonzellen durch eine Scheidewand aus Holz zu teilen, welche den Elektrolyten zwingt, an einer senkrecht eingeführten Kupferkathode entlang zunächst abwärts und dann (wohl an einer zweiten Kathode hin) wieder aufwärts jede Tonzelle zu durchströmen. Trotzdem muß ein Bad von Zeit zu Zeit abgestellt werden, damit die auf den Kathoden allmählich entstandenen Magnesiumüberzüge mit Salzsäure entfernt werden.

Jedes der 40 bis 45 Bäder, welche in der hier beschriebenen Anlage hintereinander geschaltet waren, arbeitete mit 150 Ampere und 3,4 Volt, während je 4 cbm Lauge in 24 Stunden den Anoden- und den Kathodenraum durchströmten. Die Stromdichte war, wie es die Natur des Verfahrens bedingt, an beiden Elektroden nur klein, 0,0115 Amp/qcm. Die Stromausbeute an rektifiziertem, chlorfreiem Brom beträgt 68 bis 70 %, so daß die ganze Anlage in 24 Stunden über 300 kg Brom aus 160 bis 180 cbm Abfalllauge erzeugen konnte. Ein großer Mangel des Apparates dürfte in der Benutzung der Tonzellen bestanden haben, welche der heißen Chlormagnesiumlauge kaum auf die Dauer standhalten können.

Eine andere Einrichtung ist diejenige von H. KOSSUTH [2]), welche z. B. in einer Staßfurter Fabrik in Betrieb gesetzt ist. Der Apparat ist ein langgestrecktes, aus Granitplatten oder Zement hergestelltes Bad, in welchem eine Anzahl Kohlenplatten als Mittelleiter angeordnet sind, und zwar so, daß sie auf dem Boden des

[1]) Jahrbuch f. Elektroch. 7, 347 (1899).
[2]) D. R. P. 103644 (1897); Zeitschr. Elektroch. 6, 240 (1899).

Bades aufstehen und über die Oberfläche des Elektrolyten herausragen, während sie abwechselnd an eine Seite des Bades sich anlehnen und auf der anderen einen Spielraum von einigen Zentimetern freilassen, ähnlich wie es in einem älteren von KELLNER zur Herstellung von Bleichlauge angegebenen Apparate (S. 379) der Fall war. Der etwa 60° warme Elektrolyt durchfließt mit großer Schnelligkeit im Zickzack um die Elektroden herum das Bad. Hierbei wird an der Anode Brom abgeschieden, an der Kathode entsteht Magnesia, welche in erheblichem Maße sich abscheidet, und an die Oberfläche des Elektrolyten steigt, andererseits wohl auch Magnesiumoxychlorid in der Lösung bildet. Die ungelöste Magnesia reagiert nicht merklich mit dem Brom, wird aber vor der Destillation der Lösung durch Absitzenlassen aus ihr entfernt. Inwiefern das Oxychlorid zur Bromatbildung Anlaß geben kann, ist eine noch offene Frage. Es scheint jedenfalls, daß eine weitgehende Entbromung der Lösung auch bei diesem Apparat erreicht wird, allerdings nur mit sehr erheblichen Stromverlusten. Diese dürften in erster Linie durch die zwischen den einzelnen Elektroden eintretenden Nebenschlüsse, dann aber auch dadurch veranlaßt sein, daß gelöstes Brom an der Kathode wieder zu Bromion reduziert wird. Die Stromausbeute wird daher wohl nur ausnahmsweise den in der Patentschrift genannten Betrag von 50% erreichen. Es ist aber möglich, daß dieser Mangel gegenüber der Einfachheit und Dauerhaftigkeit des Apparates sich nicht zu stark fühlbar macht.

In theoretischer wie technischer Hinsicht verdient die elektrolytische Bromdarstellung aus den Abfalllaugen der Kaliindustrie noch weitere Bearbeitung.

5. Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalijodide.[1])

Von den Halogenen hat das Jod das niedrigste Potential, es ist daher ganz besonders leicht an der Anode abscheidbar. Da hierbei auch am glatten Platin keinerlei nennenswerter Potentialanstieg eintritt, so besteht, sofern nicht sehr stark verdünnte Jodidlösungen an der Anode zur Elektrolyse gelangen, hier auch in alkalischer Lösung nicht die Möglichkeit der anodischen Sauerstoffentwicklung.

Bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung verbleibt stets freies Jod im Elektrolyten, da, wie wir oben gesehen haben, äquivalente Mengen Jod und Alkali zu den Gleichgewichten

$$\left.\begin{array}{l} J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \\ HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \end{array}\right\} \qquad (8c)$$

sich umsetzen, in denen reichliche Mengen Jod und freies Alkali noch nebeneinander bestehen bleiben. Die daneben vorhandene unterjodige Säure führt aber das Hypojodit mit außerordentlicher Geschwindigkeit sekundär in Jodat über, das Produkt der Elektrolyse ist also sehr bald nach deren Beginn allein dieses Salz, während Jod neben stets nachweisbaren sehr kleinen Mengen unterjodigsaurer Verbindungen in konstanter Konzentration im Elektrolyten bleibt.

Fügt man diesem wachsende Mengen Alkali zu, so verschiebt man obige Gleichgewichte zugunsten des Hypojodits und verlangsamt zugleich die Jodatbildung, da das Verhältnis $\frac{HOJ}{JO'}$ immer kleiner wird. Wie schon oben (S. 352) betont wurde, ist die Geschwindigkeit der chemischen Jodatbildung so groß, daß auch in alkalischer Lösung das Hypojodit höchst unbeständig ist. Dasselbe bedarf daher auch bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung keines besonderen anodischen Vorganges, der es in Jodat verwandelt, sondern geht auch hier von selbst, sekundär, in dieses über. Da aber das Hypojodit in alkalischer Lösung stets eine

[1]) F. FOERSTER und K. GYR, Zeitschr. Elektroch. 9, 215 (1903).

gewisse Zeit braucht, um sich in Jodat zu verwandeln, so kann man dasselbe hier bei sorgfältiger Analyse des Elektrolyten als erstes Produkt der Elektrolyse feststellen, und auch hier wieder finden, daß bei fortgesetzter Elektrolyse die Hypojoditkonzentration immer langsamer zunimmt und schließlich konstant wird, während das anfänglich kaum wahrnehmbare Jodat immer reichlicher entsteht und schließlich allein noch seine Konzentration vermehrt. Dies wird belegt durch die Kurven in Fig. 118; die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf eine bei -1^0 und 0,5 Ampere an einer lebhaft bewegten Winklerschen Drahtnetzelektrode in 2-*n*-*KOH*, 0,33-*n*-*KJ*- Lösung ausgeführte Elektrolyse. Je größer die Geschwindigkeit der sekundären Jodatbildung im Elektrolyten ist, je geringer also seine Alkalität oder je höher seine Temperatur ist, um so kleiner ist die Konzentration, bis zu welcher das Hypojodit ansteigt: die punktierten Kurven in Fig. 118 beziehen sich z. B. auf eine 33^0 warme 1-*n*-*KOH*, 1-*n*-*KJ*-Lösung, während im übrigen die auch für die ausgezogenen Kurven gültigen Bedingungen vorhanden waren. Die Jodatbildung bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen erfolgt also unter allen Umständen sekundär.

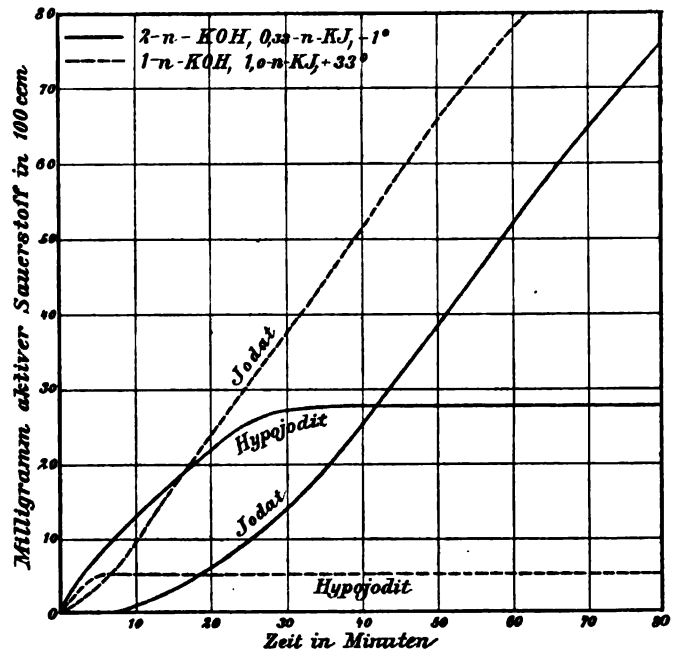


Fig. 118.

Zieht man nur die wesentlichen Vorgänge bei der elektrolytischen Entstehung der Halogenate in Betracht, so gelangt man zu folgender vergleichenden Zusammenstellung:

Es entsteht	in schwach saurer Lösung	in neutraler Lösung	in stärker alkalischer Lösung
Chlorat	sekundär	durch anodische Entladung von *ClO'*	
Bromat	sekundär		durch anodische Oxydation von *BrO'*
Jodat	sekundär		

In dem Maße, wie mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Geschwindigkeit der rein chemischen Halogenatbildung wächst, überwiegt diese auch immer mehr bei der elektrolytischen Entstehung der Halogenate. Auch die Tatsache, daß primäre Oxydation beim Hypobromit, nicht aber beim Hypochlorit, stark hervortritt, erscheint in Parallele damit, daß jenes mit viel größerer Schnelligkeit als dieses von seiner eigenen Säure oxydiert wird.

Für die Darstellung jodsaurer Salze ist die Elektrolyse von Jodkaliumlösungen der einfachste und ausgiebigste Weg. Da bei Benutzung neutraler Jod-

kaliumlösungen leicht freies Jod auf der Anode sich abscheidet oder in das auskristallisierende Jodat gelangt, so elektrolysiert man zweckmäßiger alkalische Jodidlösungen, z. B. eine solche mit 15 bis 25 g KJ und 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm, welche durch freies Alkali etwa 0,5-normal ist. Als Anode benutzt man ein möglichst glattes Platinblech und arbeitet mit nicht zu hoher Stromdichte, von 0,01 Amp/qcm, so lange bis eintretende Sauerstoffentwicklung unter starker Steigerung der Klemmenspannung die Stromausbeute unter die theoretische herabsetzt. Es scheidet sich dabei, sei es, daß man Kalium- oder Natriumjodid elektrolysiert, das schwer lösliche Jodat reichlich ab, und der Elektrolyt kann nach Ergänzung seines fast völlig aufgebrauchten Jodidgehaltes zu einer weiteren Operation dienen. Ist die Stromdichte zu hoch oder die Anode zu rauh, so überzieht sie sich mit einem dichten Diaphragma von Jodat, hinter welchem nur eine sehr verdünnte Jodidlösung unter reichlicher Sauerstoffentwicklung und starkem Spannungsverbrauch zur Elektrolyse gelangt.

6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse.

Angesichts der großen Unterschiede, welche die Halogenpotentiale untereinander zeigen, liegt der Gedanke nahe, das so schwierige Problem der quantitativen Trennung ihrer Ionen auf dem Wege der Elektroanalyse mittels abgestuften Anodenpotentials zu versuchen. Beruhen doch auch die mancherlei zur direkten Trennung der Halogene angegebenen Arbeitsweisen darauf, daß man Oxydationsmittel von abgestuftem Oxydationspotential auf die Halogenionen einwirken läßt[1]. Bedenkt man aber, daß das Oxydationspotential eines Oxydationsmittels im Verlauf seiner Wirksamkeit abnehmen muß, man aber eher eines steigenden Potentials bedarf, um auch die letzten Mengen eines Halogenions zum Halogen zu oxydieren, und wie stark Oxydationspotentiale durch Konzentrationsveränderungen beeinflußt werden, so erkennt man, wie unsicher leicht solche Methoden gegenüber stark wechselnden Anforderungen sein können, und daß es günstiger wäre, durch Anwendung genau regulierbarer Anodenpotentiale die Trennung der einzelnen Halogene zu vollziehen. Allerdings stehen auch der Durchführung dieser Aufgabe mancherlei so beträchtliche Schwierigkeiten im Wege, daß die Lösung des Problems bisher nur teilweise gelungen ist.

Für die Zersetzungsspannungen $^1/_1$-normaler Halogenwasserstoffsäuren sind folgende Werte gefunden[2]):

$^1/_1$-n-HCl 1,31 Volt
$^1/_1$-n-HBr 0,94 Volt
$^1/_1$-n-HJ 0,52 Volt.

Daß diese Werte niedriger liegen als die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Halogenpotentiale (S. 341, vgl. auch S. 343) darf nicht überraschen, da diese sich ja auf den Zustand der Sättigung der Lösung mit Halogen beziehen, der erste geringe Stromdurchgang durch eine Halogenidlösung aber die Lösung um die Anode mit dem freien Halogen gewiß noch nicht sättigen wird.

In Anbetracht der Werte der Zersetzungsspannungen sollte der Strom z. B. aus einer sauren, durch $H^\cdot$ $^1/_1$-normalen Jodidlösung alles Jod und keine merkliche Spur Brom abscheiden, solange seine Spannung etwa 0,93 Volt nicht

---

[1]) F. A. Gooch, Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 23, 436, 703 (1890); P. Jannasch und K. Aschoff, Zeitschr. anorg. Ch. 1, 144 (1892); 5, 8 (1893); P. Jannasch und E. Kölitz, 15, 66 (1897); F. W. Küster, Chem. Centralbl. 1898, 2, 311: H. Ditz und B. M. Margosches, Chem. Ztg. 28, 271 (1904).

[2]) M. Le Blanc, Zeitschr. phys. Ch. 8, 299; 12, 333; E. Bose, Zeitschr. Elektroch. 5, 159 (1898); W. Nernst, Theoret. Ch. 4. Aufl. 712.

überschritte, und dann, nachdem er dies vollzogen, alles Brom ohne jede merkliche Spur Chlor in Freiheit setzen, wenn man eine Spannung von höchstens etwa 1,30 Volt an die Elektroden anlegt. Ganz abgesehen davon, daß hierbei die Möglichkeit der Entstehung von Bromjod bzw. Chlorbrom ganz außer Betracht gelassen, also die Angelegenheit vielleicht auch theoretisch weniger einfach ist, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, so stellt sich der praktischen Durchführung des Verfahrens der Umstand in den Weg, daß das im Elektrolyten sich lösende, in Freiheit gesetzte Halogen an der Kathode wieder zu seinem Ion reduziert wird, also schließlich ein stationärer Zustand eintritt, in welchem alles an der Anode abgeschiedene Halogen an der Kathode wieder ionisiert wird. Bei der rein chemischen Trennung der Halogene durch verschiedene Oxydationsmittel tritt diese Störung nicht ein; in saurer Lösung gebührt daher diesen Verfahren der Vorzug.

Man hat auch versucht, die Elektrolyse so durchzuführen, daß die Halogene an der Anode gebunden werden. Das einfachste Mittel hierfür ist die Benutzung einer Silberanode, am besten eines Silberdrahtnetzes[1]). An einer solchen wird nun das Halogenion nicht entladen, sondern es wird durch die von der Anode in den Elektrolyten übergehenden Silberionen gefällt. Die dabei niedergeschlagenen Silberhalogenide haften so fest auf dem Silber, daß sie ohne weiteres durch die Gewichtszunahme der Anode ermittelt werden können. Das zur quantitativen Abscheidung eines Halogens aus einer Halogenidlösung nach diesem Verfahren erforderliche Potential findet man aus der in der angewandten Halogenidlösung möglichen Konzentration der Silberionen. Das Potential des Silbers für die Silberionenkonzentration 1 beträgt $-0{,}77$ Volt. Es ist also, indem wir den osmotischen Druck der Silberionen in ihrer 1-normalen Lösung gleich 1 setzen,

$$\varepsilon_k = 0{,}058 \log \frac{P}{1} = -0{,}77 \text{ Volt} \quad ,$$

woraus (S. 103) folgt, daß für die Konzentration $c_{Ag'}$ der Silberionen das Potential des Silbers

$$\varepsilon_k = (-0{,}77 - 0{,}058 \log c_{Ag'}) \text{ Volt}$$

beträgt. Nehmen wir die Konzentration des Jodidjods in den zu analysierenden Lösungen $= c_{J'}$ an, und sei dieselbe gering genug, daß die elektrolytische Dissoziation des Jodids als eine vollständige angenommen werden darf, so muß $c_{Ag'} \times c_{J'}$ gleich dem Löslichkeitsprodukt L des Jodsilbers sein (S. 57)

$$c_{Ag'} \times c_{J'} = L \quad .$$

Die Löslichkeit von Jodsilber in Wasser beträgt nach Leitfähigkeitsmessungen (S. 81) $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Mol AgJ in 1 Liter[2]), das Produkt $c_{Ag'} \times c_{J'}$ in dieser Lösung ist also

$$c_{Ag'} \times c_{J'} = L = (1{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \quad .$$

Demnach ergibt sich für das fragliche Potential

$$\varepsilon_k = -0{,}77 - 0{,}058 \log \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-8})^2}{c_{J'}} \quad .$$

Sei nun die angewandte Jodidlösung 0,03-normal gewesen, und sollte das Jod bis auf 0,1 % seiner Menge genau gefunden werden, so ergibt sich, daß das Anodenpotential hierbei mindestens:

$$\varepsilon_k = -0{,}77 + 0{,}82 = +0{,}05 \text{ Volt im Anfang, und}$$
$$-0{,}77 + 0{,}64 = -0{,}13 \text{ Volt am Schlusse der}$$

Elektrolyse betragen muß. Ähnlich ergibt sich aus den Löslichkeiten von Brom-

[1]) G. Vortmann, Monatshefte f. Chemie 15, 280 (1894).
[2]) F. Kohlrausch, Zeitschr. phys. Ch., 50, 355 (1905).

silber ($= 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol im Liter) und von Chlorsilber ($= 1{,}06 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter), daß die Elektrolyse einer 0,03-normalen Lösung eines Bromids oder Chlorids an einer Silberanode bei Potentialen, welche nicht positiver als $-0{,}12$ Volt bzw. $-0{,}28$ Volt sind, beginnen kann. Man sieht, die Potentiale liegen hier einander sehr nahe, und es ist z. B. die genaue Bestimmung kleiner Mengen von Jod neben viel Brom nicht durchführbar, während etwa gleiche Mengen derselben sich nach diesem Verfahren, wenn auch nur angenähert, trennen lassen[1]). Praktisch würde man dabei so verfahren, daß man bestimmte Badspannungen anwendet. Deren Betrag ergibt sich aus dem zulässigen Grenzwerte des Anodenpotentials und aus dem durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung gegebenen Kathodenpotential. Letzteres hält man natürlich konstant, indem man eine bleibende Ansäuerung des Elektrolyten aufrecht erhält, eine platinierte Kathode anwendet und die depolarisierende Wirkung des Luftsauerstoffs durch Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre ausschließt.

Günstiger als in saurer Lösung liegen, wie man vermuten möchte, für die elektrolytische Trennung der Halogene die Bedingungen in neutraler oder alkalischer Lösung. Nimmt man an, daß an der Kathode einer neutralen Alkalihalogenidlösung während der Elektrolyse $^1/_1$-normale Alkalilauge vorhanden ist, so ergeben sich die für $^1/_1$-normale Alkalihalogenidlösungen erforderlichen Zersetzungsspannungen aus denen der Halogenwasserstoffsäuren durch Addition der Kette $H_2/{}^1/_1$-n-Säure$/{}^1/_1$-n-Alkali$/H_2 = 0{,}82$ Volt; es ergibt sich dann für normale Lösungen die Zersetzungsspannung

der Alkalichloride $= 2{,}13$ Volt,
der Alkalibromide $= 1{,}75$ Volt,
der Alkalijodide $= 1{,}34$ Volt.

Die hier hervortretenden, beträchtlichen Unterschiede in der Abscheidbarkeit der Halogene können nun aber für ihre Trennung nur teilweise nutzbar gemacht werden. Man muß nämlich, um spurenweiser Verflüchtigung der Halogene vorzubeugen, in schwach alkalischer Lösung arbeiten, und schwach alkalisch wird der Elektrolyt auch durch die anfangs stets eintretende Bildung der Hypohalogenite. Da beim Arbeiten mit begrenztem Elektrodenpotential stets nur kleine Stromstärken auftreten, wird auch eine kleine Alkalität der Lösung sich an der Anode geltend machen. Etwas reichlicher vorhandene OH' aber wirken, wie wir auch oben schon sahen, depolarisierend auf die Halogenentladung. Erfolgt diese bei Gegenwart von Alkali, so entsteht an der Anode stets Hypohalogenit. Dieses übt nun seinerseits ein Oxydationspotential aus. Liegt dieses für Spuren des Hypohalogenits noch ein wenig positiver als das von außen angelegte Anodenpotential, so wird der Strom bei diesem so lange Hypohalogenit liefern, bis das Anwachsen von dessen Konzentration veranlaßt, daß sein Oxydationspotential das Anodenpotential erreicht. Dann sollte der Stromdurchgang aufhören. Jedoch insoweit stets Hypohalogenit von selbst in Halogenat übergeht, wird es auch jetzt vom Strome nachgebildet werden durch Halogenentladung. Bei einem erheblich unter dem eben gedachten liegenden Anodenpotential wird das gleiche Halogen nur so weit entladen, daß eine sehr geringe Hypohalogenitkonzentration entsteht. Da diese nur äußerst langsam von selbst verschwindet, wird jetzt das gedachte Halogen praktisch nicht mehr entladen. Je tiefer nun das Oxydationspotential einer z. B. 0,1-normalen, alkalischen Hypohalogenitlösung unter dem Halogenpotential liegt, bei um so tiefer unter dem letzteren liegenden Anodenpotentialen kann in alkalischer Lösung das betreffende Halogen noch vom Strome abgeschieden werden. Wir sahen nun oben, daß es sehr verschiedene Konzentrationen sind, in denen freie Halogene gegenüber ihren Hypohalogenitlösungen

[1]) H. Specketer, Zeitschr. Elektroch. 4, 542 (1898).

bestehen können; es muß also der Abstand der Halogenpotentiale von den auf äquivalente Konzentrationen bezogen zu denkenden Potentialen der Hypohalogenite ein sehr verschiedener und zwar beim Chlor am größten, beim Jod am kleinsten sein.

Dieser Abstand aber bestimmt die depolarisierende Wirkung einer bestimmten OH'-Konzentration auf die Halogenentladung nicht allein. Es spricht hierbei auch die Geschwindigkeit mit, mit der das Hypohalogenit im Elektrolyten verschwindet. Diese ist in alkalischer Lösung für Hypochlorit und Hypobromit etwa gleich gering; beide Salze sind dann etwa gleich beständig. Daraus folgt, daß eine gewisse Alkalität der Lösung die Chlorentladung viel stärker erleichtern muß, als die Bromentladung. Im ersteren Falle ist in $^1/_1$-n-alkalischer Lösung die Depolarisation so stark, daß (vgl. S. 367) beim Anodenpotentiale $-0{,}93$ bis $-0{,}99$ Volt schon nachweisbare Hypochloritbildung eintritt, also bei einem sogar noch unter dem Brompotential liegenden Werte des Anodenpotentials. Infolgedessen ist die genaue Trennung von Brom und Chlor auch in schwach alkalischer Lösung bei einem zwischen dem Brom und dem Chlorpotential liegenden Anodenpotential nicht möglich.

Wohl aber gelingt in der Lösung ihrer Alkalisalze durch Elektrolyse mit großer Genauigkeit die Trennung des Jods vom Brom und Chlor, wie E. MÜLLER[1]) festgestellt hat. Man benutzt eine platinierte Anode und eine aus Platindraht bestehende Kathode, fügt dem 0,01 bis 0,1-n-alkalisch gemachten Elektrolyten zur Vermeidung der Reduktion des Jodats auf 100 ccm 1 bis 2 Zentigramm Kaliumchromat zu und elektrolysiert mit einer Spannung von 1,6 Volt 20 bis 24 Stunden lang. Dann ist auch bei Gegenwart von Bromid in $^1/_1$-normaler Konzentration und bei Sättigung der Lösung mit Chlorid alles Jodid in Jodat verwandelt, ohne daß von einem der anderen Halogene eine Sauerstoffverbindung entstanden ist. Die oxydimetrische Bestimmung des Jodats, bei welcher die Menge des zugesetzten Chromats in Rücksicht zu ziehen ist, gibt auf jedes vorhanden gewesene Äquivalent Jodidjod 6 Äquivalente Jodatsauerstoff. Die letzten Jodmengen werden immer schon unter beginnender Sauerstoffentwicklung abgeschieden. Da diese das Potential einer platinierten Anode erhöht, ist diese vor jeder neuen Benutzung zu solchen Analysen kurze Zeit kathodisch zu polarisieren. Vielleicht sind die besonders starken Potentialverschiebungen, welche die Sauerstoffentwicklung an glatten Platinanoden veranlaßt, die Ursache, daß die Bestimmung an dieser nicht gelingt.

7. Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform und Bromoform usf.

Die so reaktionsfähigen Halogene können, wenn bei ihrer elektrolytischen Abscheidung Stoffe im Elektrolyten zugegen sind, mit denen sie in Wechselwirkung treten können, zu mancherlei sekundären Vorgängen Anlaß geben. Man hat vielfach daran gedacht, z. B. Chlorierung, Bromierung oder Jodierung organischer Stoffe unmittelbar an den Anoden vorzunehmen. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß in wässeriger Lösung an der Anode je nach den Versuchsbedingungen die Halogene mehr oder weniger im Gleichgewicht mit unterhalogenigen Säuren auftreten, welche oftmals organische Verbindungen viel schneller oxydieren als diese von den Halogenen unmittelbar angegriffen werden. Man wird also, will man tunlichst ausschließliche Wirkung der Halogene erzielen, am besten in saurer Lösung arbeiten. Da ferner die weitaus meisten organischen Verbindungen in Wasser nur sehr schwer löslich sind, also der Halogenierung durch Elektrolyse wässeriger Lösungen nur schwer zugänglich sind, zieht man es

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 950 (1902).

fast stets vor, die Halogene zunächst rein abzuscheiden und sie erst in dieser Gestalt mit den zu behandelnden Verbindungen in Wechselwirkung zu setzen. In der Tat werden ja (S. 391) sehr beträchtliche Mengen des in der Technik entwickelten elektrolytischen Chlors in dieser Weise zur Chlorierung der mannigfachsten organischen Verbindungen, z. B. zur Bereitung von Monochloressigsäure, Benzylchlorid, Benzalchlorid u. a., verwertet.

Unmittelbare Einwirkung der elektrolytisch abgeschiedenen Halogene auf im Elektrolyten ihnen sich bietende Stoffe benutzt man nur ausnahmsweise [1]). Im wesentlichen kommt in dieser Hinsicht bisher nur die elektrolytische Darstellung von Jodoform, Bromoform und vielleicht von Chloral in Betracht.

Auf rein chemischem Wege stellt man Jodoform dar, indem man bei 60 — 70° Jod auf eine wässerige Lösung von Alkohol oder Aceton bei Gegenwart von Soda einwirken läßt. Der Vorgang verläuft dabei folgendermaßen: Mit den durch Hydrolyse in der Sodalösung vorhandenen OH' tritt das Jod in die Gleichgewichte:

(8c) $$\left\{\begin{array}{l} J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \\ HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \end{array}\right\} .$$

Sind schon bei gegenseitiger Einwirkung äquivalenter Mengen von Alkalihydrat und Jod die im Gleichgewicht verbleibenden Mengen von Jod und unterjodiger Säure nicht unbeträchtlich, so wird ähnliches auch bei Gegenwart überschüssiger Soda der Fall sein. Beide Stoffe wirken nun, wenn wir zunächst nur die Anwendung von Alkohol in Betracht ziehen, gleichzeitig auf diesen ein, im Sinne der Gleichung:

(24) $$CH_3CH_2OH + 3\,J_2 + 2\,HOJ \rightarrow CJ_3H + CO_2 + H_2O + 5\,HJ .$$

Diese stellt die stöchiometrischen Verhältnisse von Ausgangs- und Endprodukt dar, ist aber vielleicht [2]) nur das Endergebnis mehrerer nach folgenden Gleichungen sich abspielender Teilvorgänge:

(25) $$CH_3CH_2OH + 3\,J_2 + HOJ \rightarrow CJ_3COH + H_2O + 4\,HJ$$

(26) $$CJ_3COH + H_2O \rightarrow CJ_3H + HCOOH$$

(27) $$HCOOH + HOJ \rightarrow CO_2 + H_2O + HJ .$$

Da $2\,J_2$ zur Erzeugung von $2\,HOJ$ verbraucht werden, so geben 10 Atome freies Jod 1 Molekel CJ_3H, während dabei 7 derselben in Jodionen sich verwandeln. Um diese zur Jodoformbildung wieder heranzuziehen, müssen sie bei dessen chemischer Darstellung durch Chlor oder Hypochlorit immer wieder zu freiem Jod oxydiert werden.

Die Aufgabe der Elektrolyse bei der Jodoformdarstellung ist es nun, das zur Umsetzung mit Alkohol erforderliche Jod aus Jodionen zu liefern, es dient daher bei ihr nicht freies Jod, sondern Jodkalium als Ausgangsmaterial. Man vermeidet dabei also alle dem gleichen Zweck dienenden chemischen Reagentien und damit alle durch deren Nebenwirkungen möglichen Verunreinigungen des Jodoforms. Deshalb hat die Elektrolyse die ältere Bereitungsweise des Jodoforms gänzlich verdrängt [3]).

Man verfährt für die elektrolytische Darstellung des Jodoforms [4]) zweckmäßig so, daß man eine nicht zu verdünnte, mit Alkohol und Soda versetzte Jodkalium-

[1]) Vgl. z. B. das Verfahren der Société chimique des Usines du Rhône, Fluorescein durch Zugabe von Soda und freiem Brom oder Jod an der Anode in Tetrabrom- bzw. Tetrajodfluorescein (Eosin bzw. Erythrosin) überzuführen: D. R. P. 108 838 (1899).

[2]) Vgl. Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jakobson, Leipzig bei Veit & Co. (1893) I, 541.

[3]) D. R. P. 29771 (1884).

[4]) K. Elbs und W. Herz, Zeitschr. Elektroch. 4, 113 (1897); F. Foerster und W. Meves, ebenda 4, 268 (1897).

lösung bei 60 bis 70° elektrolysiert, z. B. eine solche, welche 5 bis 6 g Na_2CO_3, 10 bis 16 g KJ und 10 bis 20 ccm 96prozentigen Alkohol in 100 ccm enthält. Die Gegenwart der Soda ist erforderlich, da ohne dieselbe die Elektrolyse von Jodkalium auch in Anwesenheit von Alkohol wesentlich Jodat liefert. Diese Wirkung der Soda kann einerseits darauf beruhen, daß Jod und unterjodige Säure, welche ja auch bei der Elektrolyse einer neutralen Jodkaliumlösung stets im Elektrolyten sind, durch die diesem von der Soda erteilte OH'-Konzentration gerade in dem für die Jodoformbildung günstigen Verhältnis auftreten, andererseits könnte aber der eine oder der andere der zur Jodoformbildung führenden Teilvorgänge gerade durch eine bestimmte alkalische Reaktion des Elektrolyten begünstigt werden.

Man arbeitet mit glatter Platinanode und einer Stromdichte von 0,01 bis 0,02 Amp/qcm, wobei der Strom ja bei der reichlichen Konzentration des Jodids mit theoretischer Stromausbeute freies Jod abscheidet. Für die von einer gegebenen Strommenge zu erzeugende Menge Jodoform kommt es also allein darauf an, daß das von ihr abgeschiedene freie Jod ausschließlich zur Jodoformbildung dient, ohne durch Nebenvorgänge verbraucht zu werden.

Ein solcher kann zunächst die kathodische Reduktion des abgeschiedenen Jods oder der Jodsauerstoffverbindungen sein. Die Umsetzung derselben mit dem Alkohol im Elektrolyten erfolgt aber so schnell, daß, wie die Erfahrung gezeigt hat, einfache Umhüllung der aus Bleiblech bestehenden Kathoden mit Pergamentpapier genügt, die Reduktion auf einen kleinen Betrag einzuschränken. Ein zweiter Nebenvorgang kann die Jodatbildung sein. Auch diese erfolgt ja unter dem Einfluß der unterjodigen Säure, für deren Einwirkung sich aber bei schwacher OH'-Konzentration wenig Hypojodit bietet. Nach Gleichung (24) werden nun im ganzen 10 Jod verbraucht, während dabei nur 7 Äquivalente Säure entstehen. Diese neutralisieren 7 der zugleich mit dem Jod an der Kathode entstandenen 10 Äquivalente Alkali, und 2 derselben sind erforderlich, um die nach Gleichung (24) notwendigen $2\,HOJ$ zu liefern; im ganzen werden also von den auf je 1 Molekül Jodoform an der Kathode auftretenden 10 Äquivalenten KOH nur 9 gebunden, und 1 KOH bleibt frei. Dadurch wird die Konzentration der zur Erzeugung des Jodoforms nötigen Stoffe vermindert, diejenige des zur Jodatbildung führenden Hypojodits gesteigert und dadurch jene beeinträchtigt, diese gefördert. Man muß daher, will man nicht zunehmende Stromverluste durch Jodatbildung erleiden, das entstehende Alkali immer wieder neutralisieren. Man tut dies am besten mit Hilfe eines langsamen Kohlensäurestromes, welchen man so reguliert, daß der Elektrolyt durch etwas freies Jod dauernd etwa bernsteingelb gefärbt erscheint. Unter diesen Umständen erhält man sehr reines Jodoform in einer 80 bis 90% der aus der Strommenge nach Gleichung (24) zu berechnenden Menge (1,43 g CJ_3H auf 1 Amp/Std.), während die Badspannung 2,0 bis 2,5 Volt beträgt. Die Stromverluste kommen auf Reduktion und Jodatbildung. Das am Boden der Zelle sich ansammelnde, gut kristallisierte Jodoform wird von Zeit zu Zeit entfernt und im Elektrolyten der Gehalt an Alkohol, Jodid und auch Karbonat richtig gestellt.

An Stelle von Alkohol kann nun auch Aceton zur elektrolytischen Jodoformbildung benutzt werden[1]), welches dann, sofern man oberhalb 60° arbeitet, wegen seines bei 56° liegenden Siedepunktes in ganz kleinen Portionen dem Elektrolyten zuzuführen ist. Der Vorgang verläuft mit Aceton im wesentlichen nach den Gleichungen:

$$CH_3COCH_3 + 3\,J_2 \rightarrow CJ_3COCH_3 + 3\,HJ \tag{28}$$

$$CJ_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CJ_3H + CH_3COOH\ . \tag{29}$$

Es entsteht also hierbei schon 1 Molekel CJ_3H, wenn der Strom 6 J frei macht.

[1]) Howe Abbott, Journ. Phys. Chem. 7, 84 (1903); Chem. Centralbl. 1903, 1, 918.

Die Stromausbeute an Jodoform ist also, wenn keine Nebenvorgänge zwischen Jod und Aceton stattfinden, besser als bei Benutzung von Alkohol. Andererseits werden von den an der Kathode zugleich entstehenden 6 Äquivalenten *KOH* nur 4 von den gleichzeitig entstehenden Säuren neutralisiert, es entstehen also auf 1 Mol Jodoform hier 2 Äquivalente *KOH*, und die Aufrechterhaltung der erforderlichen geringen Alkalität bedingt hier, wenn sie durch Kohlensäure geschieht, viel schnellere Änderungen im Elektrolyten als bei dem ersten Verfahren. Um diese möglichst einzuschränken, kann man die Neutralisation des Alkalis mit freiem Jod vornehmen und dadurch, da dieses auch seinerseits wieder Jodoform gibt, die Stromausbeute an Jodoform bis zu 3,34 g auf 1 Amp./Std. erhöhen[1]).

Man muß aber bedenken, daß bei dem hohen Preise des Jodoforms eine mehr oder weniger günstige Ausnutzung des Stromes keine so große Bedeutung besitzt, wie bei sehr billigen Massenwaren. Dagegen ist es gerade hier sehr wichtig, durch tunlichste Einfachheit und Übersichtlichkeit der sekundären Vorgänge höchste Reinheit des erzielten Produktes zu gewährleisten. Die eben erörterten Möglichkeiten, die Stromausbeute erheblich zu steigern, sind daher noch nicht ohne weiteres auch Verbesserungen des erstbeschriebenen Verfahrens, da die Einwirkung des Jods auf Aceton keineswegs so glatt wie die auf Alkohol zu verlaufen scheint[2]).

Die Herstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten Bromidlösung gibt nur wenig befriedigende Ergebnisse, sei es, daß die Einwirkung von Br_2 und *HOBr* auf den Alkohol so langsam verläuft, daß die Bromatbildung Zeit findet sich zu vollziehen, sei es, daß die unterbromige Säure den Alkohol alsbald bis zu Kohlensäure verbrennt. Diese Fragen sind noch nicht klargestellt.

Es gelingt jedoch leicht, mit befriedigender Stromausbeute Bromoform darzustellen, wenn man die Elektrolyse einer Bromkaliumlösung bei Gegenwart von Aceton vornimmt[3]). Der Vorgang verläuft wiederum so, daß das vom Strome abgeschiedene Brom im Elektrolyten sekundär Bromoform bildet:

$$CH_3COCH_3 + 3\,Br_2 \rightarrow CBr_3COCH_3 + 3\,HBr \quad , \tag{30}$$

$$CBr_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CBr_3H + CH_3COOH \quad . \tag{31}$$

Das hierbei wieder frei verbleibende Alkali muß, um überwiegende Bromatbildung zu vermeiden, dauernd neutralisiert werden, wobei der dazu benutzte Kohlensäurestrom so zu regulieren ist, daß der Elektrolyt ganz schwach sauer ist und damit den für Vorgang (30) günstigen kleinen Bromüberschuß enthält, das sich abscheidende Bromoform also durch freies Brom rot gefärbt erscheint. Zur Vermeidung der Reduktion tut man gut, dem Elektrolyten Chromat zuzusetzen. Den Prozeß führt man dergestalt aus, daß man eine Lösung, welche 25 g *KBr* und 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm enthält mit 12 ccm Aceton versetzt und zwischen glatten Platinblechen mit 0,04 bis 0,1 Amp/qcm bei 25° elektrolysiert, während ein lebhafter Strom von Kohlensäure den Apparat durchstreicht. Diesem gibt man in seinem unteren Teil zweckmäßig die Gestalt eines Scheidetrichters, durch welchen man das abgeschiedene Bromoform von Zeit zu Zeit abzieht, um es dann durch Schütteln mit acetonhaltiger Sodalösung vom gelösten Brom zu befreien. Man erhält das Bromoform hierbei günstigstenfalls zu 90% der nach Gleichung (30) aus der Strommenge berechneten; es entstehen nebenher etwas Bromat, freier Sauerstoff und kleine Mengen anderweitiger Oxydations- bzw. Bromsubstitutionsprodukte des

---

[1]) J. E. Teeple, Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 170 (1904); Chem. Centralbl. 1904, 1, 995.

[2]) K. Elbs und W. Herz, a. a. O. S. 118.

[3]) P. Coughlin, Amer. Chem. Journ. 27, 63 (1902); E. Müller und R. Loebe, Zeitschr. Elektroch. 10, 409 (1904).

Acetons, deren Menge zunimmt, wenn die H'-Konzentration des Elektrolyten zu klein wird.

Auch bei der Elektrolyse einer mit Alkohol oder Aceton versetzten Chloridlösung entsteht Chloroform, aber nach den bisherigen Erfahrungen in so kleiner Menge, daß dieser Weg zur Darstellung dieser Verbindung nicht benutzbar erscheint, vermutlich weil die unterchlorige Säure den Alkohol oder das Aceton zu leicht zu Kohlensäure verbrennt. Dagegen scheint die Herstellung von Chloral in der Weise möglich, daß man eine heiße Chlorkaliumlösung mit Diaphragma elektrolysiert und in den Anodenraum Alkohol in dem Maße eintreten läßt, wie sich hier Chlor entwickelt. Dieses wirkt wie stets bei Gegenwart von Wasser in der Hitze auf Alkohol unter Bildung von Chloral, vielleicht nach

$$(32) \qquad CH_3CH_2OH + HOCl + 3\,Cl_2 \rightarrow CCl_3COH + 4\,HCl + H_2O \quad .$$

Die entstehende Salzsäure wird zum Teil durch das vom Kathodenraum kommende OH' wieder neutralisiert. Nach einiger Zeit destilliert man das entstandene Chloral ab[1]).

Von anderweitigen sekundären Produkten bei der Elektrolyse von Chloridlösungen verdient der Chlorstickstoff genannt zu werden, welcher rein chemisch bei der Einwirkung von Chlor auf Salmiaklösungen sich bildet, und daher auch bei der Elektrolyse einer starken Chlorammoniumlösung an der Anode entsteht[2]). Im letzteren Falle dürfte die Konzentration der OH' des nur schwach basischen, von der Kathode kommenden freien Ammoniaks durch den großen Überschuß des Chlorammoniums so erheblich zurückgedrängt werden, daß im Gleichgewicht mit dieser OH'-Konzentration von dem an der Anode entstandenen Chlor ein beträchtlicher Teil frei bleiben und Zeit finden kann, auf Chlorammonium einzuwirken. Der höchst explosive flüssige Chlorstickstoff detoniert zum Teil schon an der Anode; man macht ihn unschädlich, indem man den Elektrolyten mit Terpentinöl überschichtet; jedes an dieses gelangende Chlorstickstofftröpfchen explodiert alsbald.

Die bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstehende unterchlorige Säure bzw. das Hypochlorit benutzt man ferner, indem man Bleioxyd in einer stromdurchflossenen Chloridlösung aufgeschwemmt erhält, um es in das von den Streichholzfabriken stark gebrauchte Bleisuperoxyd zu verwandeln[3]);

$$(33) \qquad PbO + NaOCl \rightarrow PbO_2 + NaCl \quad .$$

Um dasselbe hierbei von der Kathode fern zu halten, muß man diese mit Pergamentpapier oder einer anderen dichten Hülle umgeben.

---

[1]) F. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. 591.
[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. 49, 393; H. Hofer, Chem.-Ztg. 20, 478 (1896).
[3]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron D. R. P. 124512 (1900).

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Oxydation ist das Gegenstück zur elektrolytischen Reduktion. Die für diese oben theoretisch entwickelten Eigenheiten kommen in weitem Maße auch jener zu, wenngleich sie hier noch einige Komplikationen erfahren. Die Theorie der elektrolytischen Oxydation ist noch nicht so eingehend durchgearbeitet wie die der Reduktion; in neuerer Zeit haben namentlich Arbeiten von E. MÜLLER wichtige Beiträge hierzu geliefert.

Auch bei der elektrolytischen Oxydation haben wir einerseits solche Vorgänge, bei denen es sich um Änderung der Ladungsmengen von Ionen handelt, und andererseits solche, bei denen Vergrößerung im Sauerstoff- bzw. Verminderung im Wasserstoffgehalt von Verbindungen eintritt.

Neben einem Oxydationsvorgange kann stets anodische Sauerstoffentwicklung einhergehen und dessen Umfang, die Stromausbeute an Oxydationsprodukten, verringern. Diese ermittelt man daher wieder durch Vergleich der aus einer Elektrolysierzelle entweichenden Sauerstoffmenge mit der in der gleichen Zeit vom gleichen Strome aus dem Knallgascoulometer entwickelten (S. 42).

b) Elektrolytische Oxydation unter Änderung von Ionenladungen.

Die an der Anode vor sich gehenden Änderungen der Ladungen von Ionen können in einer Vermehrung positiver Ladungen von Kationen, z. B. der Überführung des Ferroions in das Ferri-Ion, oder in einer Verminderung negativer Ladungen von Anionen, z. B. der Umwandlung des Manganat- in das Permanganation, bestehen.

Die oben (S. 129) gegebenen Erörterungen über das Potential einer unangreifbaren Elektrode, welche in eine Ferro-Ferrisalzlösung taucht, zeigten, daß das Gleichgewicht der Elektrode mit der Lösung sowohl durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \quad ,$$

wie durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

beschrieben werden kann. Eine zwangsweise Vergrößerung der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode bei kathodischer Polarisierung bewirkt, wie wir sahen, Reduktion des höher geladenen Kations zum niedriger geladenen; eine zwangsweise Steigerung des Sauerstoffdruckes durch anodische Polarisierung muß den entgegengesetzten Oxydationsvorgang bewirken. Ein solcher vermag auch negative Ladungen zu vermindern, wie das Beispiel der Oxydation von Manganation zu Permanganation zeigt:

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2\,MnO_4' + 2\,OH' \quad .$$

Ganz wie man bei elektrolytisch unter Ladungsänderung verlaufenden Reduktionen zur formalen Behandlung dieser Erscheinungen von der Mitwirkung des Wasserstoffes absehen kann und nur die Ladungsänderungen in Betracht zu ziehen braucht, so ist es auch formal zulässig und bedeutet eine große Vereinfachung, wenn man die beiden, den wahrscheinlich an den Anoden vor sich gehenden Vorgängen entsprechenden Gleichungen

$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O$$

$$2\,Fe'' + O + H_2O \rightarrow 2\,Fe''' + 2\,OH'$$

zusammenzieht zu

$$2\,Fe'' + 2\oplus \rightarrow 2\,Fe'''$$

und entsprechend formuliert:

$$2\,MnO_4'' + 2\oplus \rightarrow 2\,MnO_4$$

analog

$$2\,J' + 2\oplus \rightarrow J_2 \quad .$$

Das Potential einer Ferro-Ferri-Elektrode können wir schreiben:

$$-\varepsilon = RT \ln \frac{k\, c_{Fe'''}}{c_{Fe''}} \quad .$$

Polarisiert man solche Elektrode anodisch über dieses ihr Gleichgewichtspotential hinaus, so muß an ihr $c_{Fe'''}$ größer bzw. $c_{Fe''}$ kleiner werden, und beides erfolgt dann, wie man sich vereinfacht vorstellen darf, mit Hilfe der zugeführten Ladungen durch den Vorgang $Fe'' + \oplus \rightarrow Fe'''$.

Derartige unter Ladungsänderungen sich abspielende Vorgänge verlaufen, wie wir schon für die Reduktionsvorgänge sahen, mit sehr großer Geschwindigkeit, treten also in beträchtlichem Umfange ein, sobald das Eigenpotential der Lösung durch äußere Polarisierung verändert wird: die Stromspannungskurve steigt vom Eigenpotential der Lösung schnell aufwärts, wie es oben schon Fig. 73 zeigte. Eine Sauerstoffentwicklung an der Anode unterbleibt im allgemeinen, wenn nicht das zu oxydierende Ion von vornherein in zu geringer Konzentration im Elektrolyten vorhanden ist bzw. durch zu hohe Stromdichte an der Anode zu stark verarmt.

Unter Umständen tritt aber bei den Oxydationen unter Ladungsänderung der bei Reduktionen bisher noch nicht beobachtete, aber sehr wohl mögliche Fall ein, daß sie stets unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung verlaufen. Dies erfolgt, wenn das Oxydationspotential des herzustellenden Ions sehr hoch und nahe demjenigen liegt, bei welchem an Platinanoden Sauerstoffentwicklung beginnt, wie es z. B. für Kobaltisulfat der Fall ist. Dann überschreitet das Anodenpotential bei der Herstellung solcher Ionen sehr leicht diesen für den Eintritt der Sauerstoffentwicklung bestimmenden Grenzwert, und diese erfolgt neben dem Oxydationsvorgange.

Die bisher betrachteten Anodenvorgänge, welche Ladungsänderungen von Ionen betreffen, können dahin gekennzeichnet werden, daß ein Ion seinen Energieinhalt ändert, aber nicht seine Atomzahl. Zwei Molekeln, also auch zwei Ionen, welche in dieser Art zueinander in Beziehung stehen, bezeichnet man als Isomere. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt nun aber noch eine weitere interessante Möglichkeit ein, daß nämlich unter Ladungsänderung mehrere gleichartige Ionen zu einem neuen, an Atomen reicheren, an relativer Zusammensetzung ihnen aber gleichen Ion zusammentreten, ein polymeres Ion bilden. So können z. B. die Anionen des Natriumthiosulfats $Na_2S_2O_3$ zu denen des Tetrathionats $Na_2S_4O_6$, die der Schwefelsäure H_2SO_4 zu denen der Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$, die des Kaliumkarbonats K_2CO_3 zu denen des Perkarbonats $K_2C_2O_6$ oxydiert

werden. Die Vorgänge dürften auch hier auf einer Einwirkung primär anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs beruhen, z. B.

$$2\,SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2\,OH' \quad .$$

Die Formulierung

$$2\,SO_4'' + 2\oplus \rightarrow S_2O_8''$$

wäre hier formal genau so zulässig, wie für die isomeren Umwandlungen, wenn z. B. das Potential einer Persulfatlösung der Formel:

$$-\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{k\, c_{S_2O_8''}}{(c_{SO_4''})^2}$$

gehorchte, was gleichbedeutend damit wäre, daß das chemische Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Sauerstoffgehalt der Elektrode nach

$$2\,SO_4'' + O + H_2O \rightleftarrows S_2O_8'' + 2\,OH'$$

sich stets momentan einstellte. Das ist in diesem Falle noch nicht klargestellt, aber im Falle Thiosulfat-Tetrathionat als nicht zutreffend dargetan[1]). Deshalb sei hier der Einheitlichkeit zuliebe die Formulierung nach der ersteren Gleichung stets angewandt. Die viel gebrauchte Darstellung[2]) dieser Art von Vorgängen durch Gleichungen wie:

$$2\,HSO_4' + 2\oplus \rightarrow H_2S_2O_8$$
$$2\,KCO_3' + 2\oplus \rightarrow K_2C_2O_6$$

gestattet nicht, alle in dieses Gebiet gehörenden Erscheinungen gleich einfach wie die erstangeführte Formulierung wiederzugeben[3]), und soll daher im folgenden nicht angewendet werden.

Auch die Polymerisation der Anionen erfolgt bald ohne merkliche Sauerstoffentwicklung, wie diejenige von S_2O_8'' oder SO_3'', bald erfordert sie so hohe Potentiale wie diejenige von SO_4'' oder CO_3'', daß sie stets von erheblicher Sauerstoffentwicklung begleitet ist.

c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff-, bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Verbindungen.

α) Die Geschwindigkeit solcher Vorgänge ist eine beschränkte.

Die unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehalts von Ionen oder nicht leitenden Molekeln verlaufende elektrolytische Oxydation ist ganz wie die entsprechende Reduktion dadurch gekennzeichnet, daß sie mit beschränkter Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Auch da, wo das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels sicher sich einstellt, wie beim Chinhydron (s. o. S. 134 u. Fig. 73), bezeichnet daher dieses Potential noch nicht den Beginn stärkeren Stromdurchganges bei anodischer Polarisierung, sondern dieser stellt sich erst allmählich bei erheblich höheren Potentialen in dem Maße ein, wie deren Steigerung die Reaktionswiderstände überwindet.

Für den Einblick in elektrochemische Vorgänge von beschränkter Geschwindigkeit, denen also nicht fast unendlich kleine Reaktionswiderstände entgegenstehen, ist uns ja die von NERNST hervorgehobene Beziehung von großer Wichtigkeit:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektrodenpotential}}{\text{Reaktionswiderstand}} \quad .$$

---

[1]) O. T. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 688 (1904).
[2]) F. RICHARZ, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1673 (1888).
[3]) A. FRIESSNER, Zeitschr. Elektroch. 10, 287 (1904).

Es sei daran erinnert, daß das Potential steigt, der Reaktionswiderstand aber kleiner wird, wenn die an der Anode herrschenden Konzentrationen der zu oxydierenden Stoffe zunehmen, und daß letzterer sehr stark mit steigender Temperatur sinkt.

Ist für einen Oxydationsvorgang der Reaktionswiderstand klein genug, daß jener bei einem zur Sauerstoffentwicklung aus dem betreffenden Elektrolyten noch nicht ausreichenden Anodenpotential mit größerer Stromstärke verläuft, so vermag er den Strom vollständig auf sich zu lenken: das bei dem Vorgange zu oxydierende Reduktionsmittel ist dann also ein kräftiger Depolarisator, eine leicht oxydierbare Substanz. Ist aber der der Oxydation entgegenstehende Reaktionswiderstand so groß, daß das zum Vollzug der Oxydation mit auch nur kleiner Stromstärke erforderliche Elektrodenpotential auch zur Sauerstoffentwicklung ausreicht, so tritt diese ein und nur ein Teil des Stromes widmet sich dem Oxydationsvorgang. Da aber im allgemeinen die Sauerstoffentwicklung ihrerseits das Anodenpotential steigert, so beschränkt ihr Eintritt die Möglichkeit der elektrolytischen Oxydation nicht nur nicht, sondern begünstigt sie sogar in dem Falle, daß es sich um schwer oxydierbare Stoffe handelt.

Mit der Tatsache, daß die Zahl der uns bekannten Körper von hohem Reduktionspotential verhältnismäßig klein ist, hängt es vielleicht zusammen, daß die Oxydationen unter völliger Depolarisation nicht sehr häufig vorkommen. Vielmehr besteht bei elektrolytischen Oxydationen die große Neigung, daß freier Sauerstoff sich an der Anode entwickelt. Dessen Auftreten aber ist, zumal an dem so oft als Anodenmaterial gebrauchten Platin, wie wir wissen (S. 185), mit einer allmählich eintretenden, sehr beträchtlichen Steigerung des Anodenpotentials verbunden. Diese tritt auch schon bei kleinen Stromdichten stark hervor, also auch dann, wenn neben einer den wesentlichen Strombedarf beanspruchenden Oxydation nur ein kleiner Anteil des Stromes freien Sauerstoff liefert. Dieser erlangt dadurch eine sehr bedeutende Oxydationskraft, wie man ohne weiteres aus dem Umstande erkennt, daß für gegebene OH'-Konzentration einer Lösung die Oxydationspotentiale auch der kräftigsten Oxydationsmittel fast stets unter dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotential liegen, und daß dieses am glatten Platin dem Betrage des Oxydationspotentials eines zu 10 % ozonisierten Sauerstoffs entspricht.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß vorsichtige und gelinde Oxydationen, z. B. einzelner Teile der Molekeln komplizierterer Kohlenstoffverbindungen, mittels elektrolytischen Sauerstoffs nur dann möglich sind, wenn dessen Auftreten in Gasform ganz unterdrückt wird. Das ist aber häufig wegen der Langsamkeit der Wechselwirkung des zu oxydierenden Körpers mit dem Elektrolytsauerstoff nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten des Pyridins und seiner Homologen bei der Elektrolyse. Gegen chemische Oxydationsmittel ist ersteres sehr beständig, die Seitenketten der letzteren aber werden durch alkalische Permanganatlösung leicht zu Karboxylgruppen, die homologen Pyridine dadurch also zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert. Will man aber letztere Oxydation durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff vollziehen, so verläuft sie an Metallelektroden so langsam, daß es stets zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs kommt. Bei dem dann eintretenden Anodenpotential aber vermag der Elektrolytsauerstoff auch das Pyridin zu verbrennen, und bei den Homologen erstreckt sich daher die elektrolytische Oxydation auch alsbald auf den Pyridinkern.

Eine andere wichtige Folgerung aus den hohen Werten des Anodenpotentials bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist es, daß bei der Elektrolyse Oxydationen gelingen, welche mit rein chemischen Mitteln nicht zu erreichen sind, wie beispielsweise die Bildung der Überschwefelsäure.

β) Der Einfluß der OH'-Konzentration an der Anode.

Das Potential einer Sauerstoff entwickelnden Anode hängt auch von der Konzentration der Hydroxylionen an der Anode ab, und ist daher in alkalischer Lösung niedriger als in saurer. Man wird also besonders schwer zu vollziehende Oxydationen in saurer und nicht in alkalischer Lösung vornehmen. Dabei ist zu bedenken, daß ein neutraler Elektrolyt an der Anode sauer werden muß, weil der sich entwickelnde oder zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff Wasserstoffionen in der Lösung hinterläßt. Eine Ausnahme hiervon kann allerdings eintreten, wenn der Oxydationsvorgang selbst, wie z. B. der oben angeführte der Persulfatbildung, Hydroxylionen liefert. Im allgemeinen ist aber der Elektrolyt, wenn er nicht von Haus aus alkalisch ist, in der Umgebung der Anode sauer.

Zwischen einem stark sauer und einem stark alkalisch gehaltenen Elektrolyten kann ein weiterer Unterschied für elektrolytische Oxydationen unter Umständen in dem zu oxydierenden Material vorliegen. Ist nämlich dieses, was oft vorkommt, der negative Rest einer Säure, und ist diese nur mäßig stark, so wird durch Gegenwart eines Überschusses einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, ihre Dissoziation so herabgedrückt, daß jene Säure nahezu vollständig im undissoziierten Zustande in der Lösung vorliegt. In alkalischer Lösung dagegen besteht ihr Salz in erheblich dissoziiertem Zustande, und hier können dessen Anionen, dort wesentlich die nicht dissoziierten Molekeln der freien Säure, also ganz verschiedene Körper, dem Angriffe des Elektrolytsauerstoffs unterliegen. So verläuft z. B. die Oxydation in Schwefelsäure gelöster Oxalsäure in einer von den Versuchsbedingungen ganz anders beeinflußten Weise als die Elektrolyse der alkalischen Lösung ihrer Salze; ähnliche Unterschiede bestehen für die Oxydation der Ameisensäure, der Essigsäure oder der schwefligen Säure. In solchen Fällen kann durch die Änderungen in dem der Oxydation unterliegenden Material die erst erörterte Wirkung der anwesenden OH' auf das Anodenpotential stark verdeckt werden. So wird eine alkalische Acetatlösung reichlich, eine Lösung von Essigsäure in Schwefelsäure gar nicht anodisch oxydiert, obgleich die Oxydation des Acetats durch gesteigertes Anodenpotential gefördert wird.

γ) Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen.

Als ein Mittel, den Verlauf elektrolytischer Reduktionen in mannigfacher Weise zu beeinflussen, erwies sich dort die Wahl des Elektrodenmaterials. Auch für die Oxydationen ist sie von erheblicher Bedeutung.

Als Anodenmaterialien kommen in saurer Lösung fast lediglich die Platinmetalle, vor allem Platin, daneben auch Iridium und Palladium, in Betracht; in alkalischer Lösung außer diesen noch Nickel und Eisen. Dazu kommt dort Bleisuperoxyd, hier Nickelsuperoxyd.

Das Elektrodenmaterial kann nun in mehrfacher Weise günstig auf die Oxydationsvorgänge wirken: Entweder es vermindert den Reaktionswiderstand, oder es steigert das Potential, oder es tut beides.

Soll der den Reaktionswiderstand vermindernde katalytische Einfluß des Elektrodenmaterials eindeutig hervortreten, so hat man wesentlich solche Oxydationsvorgänge zu betrachten, bei denen die das Elektrodenpotential stark beeinflussende Sauerstoffentwicklung ausbleibt.

Ein Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Oxydation der Oxalsäure, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit theoretischer Stromausbeute nach $H_2C_2O_4 + O \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O$ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, und zwar so lange, bis für eine gegebene Stromdichte und Temperatur bei einer bestimmten Konzentration der Oxalsäure Sauerstoffentwicklung einsetzt, das Anodenpotential zugleich stark emporschnellt, und der zur Oxydation verbrauchte Teil der Stromarbeit auf einen kleinen Betrag herabgeht. Die Konzentration der Oxalsäure, bei welcher unter

sonst gleichen Umständen diese Änderungen des Anodenpotentials und der Stromausbeute eintreten, ist an verschiedenen Anodenmaterialien sehr verschieden; je geringer sie an einer Anode ist, um so mehr beschleunigt diese die Einwirkung des Elektrolytsauerstoffes auf die Oxalsäure. Die untenstehende Kurvenzeichnung (Fig. 119) zeigt den Einfluß der Oxalsäurekonzentration auf den Verlauf der Elektrolyse derselben in $^1/_1$-n-H_2SO_4 bei 15° und $D_A = 0{,}0083$ Amp/qcm, und

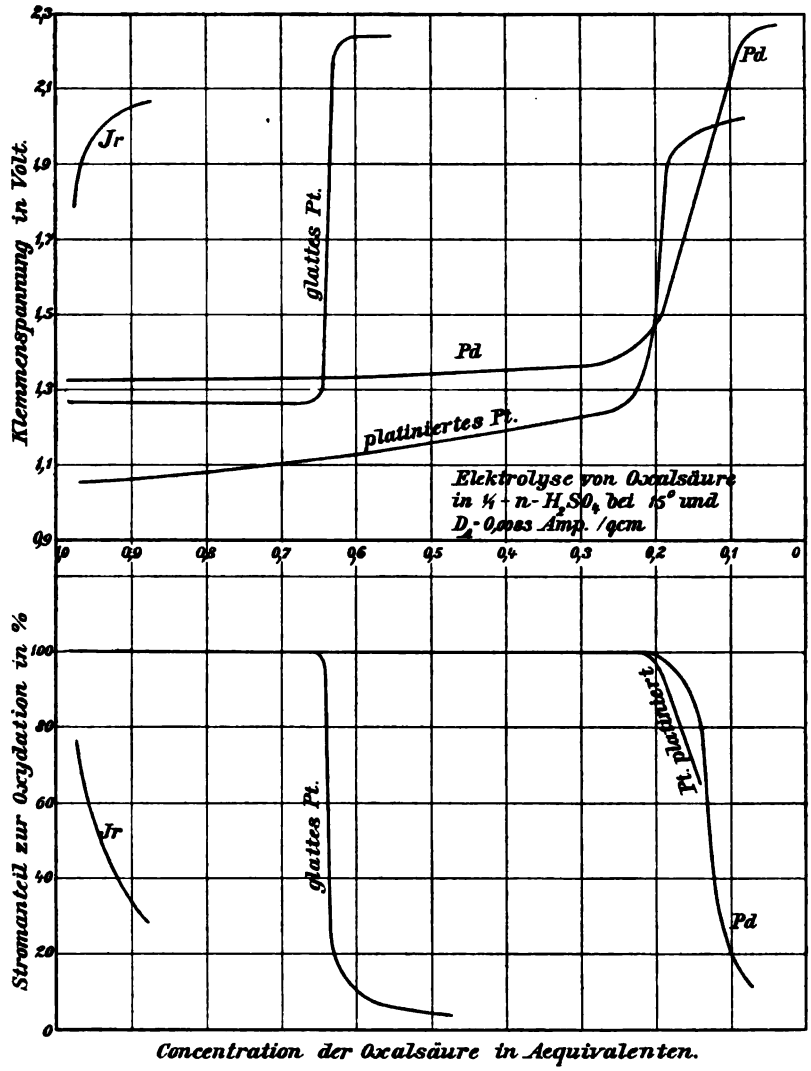


Fig. 119.

zwar geben die unteren Kurven die zur Oxydation verbrauchten Stromanteile, die oberen die Klemmenspannung an, welche, gegenüber platinierten Kathoden und bei immer gleichem Betrage von JW gemessen, dem Anodenpotential parallel ist. Man sieht, daß das Iridium am wenigsten, das Palladium und platinierte Platin am stärksten die anodische Oxalsäureoxydation beschleunigen, während das glatte Platin eine Mittelstellung einnimmt[1]).

[1]) A. Bültemann, Dr.-Ing.-Dissertation Dresden 1905.

Ein Beispiel einer etwas anderen Art von katalytischer Beschleunigung einer elektrolytischen Oxydation liegt vor, wenn man bei der anodischen Überführung der Jodsäure in Überjodsäure eine Anode aus glattem Platinblech durch eine solche von Bleisuperoxyd ersetzt, wie man sie erhält, wenn man eine Bleielektrode in normaler Schwefelsäure etwa eine Stunde mit $D_A = 0{,}01 - 0{,}002$ Amp./qcm anodisch polarisiert. An ersterer Elektrode wird Jodsäure nur mit einer Stromausbeute von 1 %, an letzterer aber mit einer solchen von 100 % zu Überjodsäure oxydiert[1]). Daß diese starke Steigerung der dem Oxydationsvorgange dienenden Stromstärke durch eine vom Bleisuperoxyd bewirkte Verminderung des Reaktionswiderstandes hervorgerufen ist, lehrt die Tatsache, daß bei der Elektrolyse der Jodsäure das Anodenpotential am Bleisuperoxyd sehr viel niedriger liegt, als am glatten Platin, wie es Fig. 120 zeigt[2]). In ähnlicher Weise ist in vielen Fällen (s. u. S. 492) ein günstiger Einfluß des Bleisuperoxyds auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen beobachtet, und hat sich da, wo er näher untersucht ist, als auf Verminderung des Anodenpotentials infolge katalytischer Wirkung des Bleisuperoxyds beruhend erwiesen.

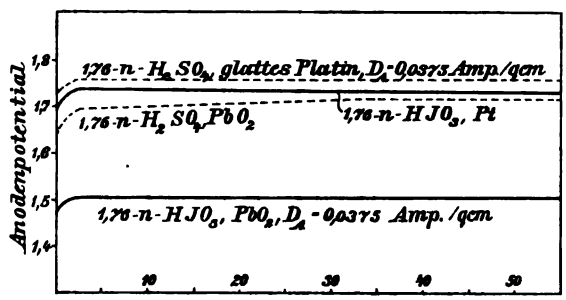


Fig. 120.

Diese letzteren Fälle sind sehr ähnlich demjenigen bei der Reduktion, bei welchem eine Kupferkathode die Reduktion des Nitrats zu Nitrit unter starker Potentialerniedrigung begünstigte, und wo die katalytische Wirksamkeit des Elektrodenmaterials parallel läuft seiner Fähigkeit, den von ihm bevorzugten Reduktionsvorgang seinerseits auch rein chemisch hervorrufen zu können (S. 305). Ganz entsprechend vermag Bleisuperoxyd sowohl Jodsäure zu Überjodsäure zu oxydieren, als auch allgemein da, wo es elektrolytische Oxydationen beschleunigt, die zu oxydierenden Körper auch rein chemisch zu oxydieren.

Die verschiedene Wirksamkeit z. B. des glatten Platins oder des Iridiums bei der Oxalsäureoxydation kann aber nicht auf chemische Reaktionsfähigkeit der Elektrode mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden. Diese Metalle werden jedenfalls in verschiedener Art den an ihnen elektrolytisch entwickelten Sauerstoff lösen und so vielleicht die verschiedene Geschwindigkeit, in welcher er wirkt, hervorrufen, ganz analog wie ja auch verschiedene unangreifbare Kathodenmaterialien manche elektrolytischen Reduktionen in wechselndem Maße erleichtern.

Verläuft nun eine elektrolytische Oxydation unter Sauerstoffentwicklung, so bestimmt diese in erster Linie das Elektrodenpotential. Wie außerordentlich große Unterschiede, zumal in alkalischer Lösung, dieses dabei an verschiedenen Anodenmaterialien annehmen kann, wurde oben (S. 185) dargelegt, und es zeigte sich, daß am glatten Platin bei weitem das höchste, am Eisen und Nickel aber das geringste Anodenpotential zur Sauerstoffentwicklung mit bestimmter Stromdichte erforderlich war.

Man wird also Oxydationsvorgänge, welche bei niedrigem, zur Sauerstoffentwicklung aber schon ausreichendem Potential mit geringer oder verschwindender Stromausbeute verlaufen, mit besserer Stromausbeute durchführen können, wenn man für die Anode ein solches Metall wählt, an welchem durch die Sauerstoff-

[1]) E. Müller und A. Friedberger, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 35, 2655 (1902).
[2]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 61 (1904).

entwicklung das Anodenpotential eine erhebliche Steigerung erfährt. Die kräftigsten Oxydationswirkungen des Elektrolytsauerstoffs werden wir also am glatten Platin durchführen, während da, wo nur langsam oxydierbare und durch zu hohe Oxydationspotentiale zu leicht zerstörbare Stoffe an der Anode gerade geschont werden sollen, tunlichst Eisen als Elektrodenmaterial zu wählen ist. Das glatte Platin spielt also für Oxydationen als Elektrodenmaterial die analoge Rolle wie Quecksilber und Blei für die Reduktion, während das Eisen dort ähnlich wirkt wie hier platiniertes Platin.

Diese Wirkungen des Elektrodenmaterials treten, der Natur der Sache gemäß, nur hervor, wenn die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges durch das Vorliegen größerer Reaktionswiderstände beschränkt ist und das Eintreten der anodischen Sauerstoffentwicklung gestattet. Sie können deshalb nicht nur bei den unter Änderung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes von Verbindungen vor sich gehenden, sondern auch bei den auf Polymerisierung von Anionen beruhenden Oxydationsvorgängen eintreten, sofern letztere mit beschränkter Geschwindigkeit verlaufen.

Einige im folgenden zusammengestellten Beispiele mögen den Einfluß verschiedener Anodenmaterialien auf elektrolytische Oxydationen kennzeichnen; es handelt sich dabei um das Verhalten von ameisensaurem, oxalsaurem und salpetrigsaurem Alkali bei 15°; die Klemmenspannungen sind gegenüber platinierten Kathoden (jedesmal nach 10 Minuten und etwa 2 Stunden) gemessen, also den Anodenpotentialen parallel.

Anodenmaterial	1-*n*-HCO_2Na, 2-*n*-*KOH*. $D_A = 0{,}033$ Amp/qcm		2-*n*-$K_2C_2O_4$, 1-*n*-*KOH*. $D_A = 0{,}033$ Amp/qcm		1-*n*-KNO_2, 1-*n*-*KOH*. $D_A = 0{,}02$ Amp/qcm	
	Oxydation	Klemmenspannung in Volt	Oxydation	Klemmenspannung in Volt	Oxydation	Klemmenspannung in Volt
Platin glatt	95 %	2,8 — 2,9	87—98 %	3,10—3,15	10,8 %	2,53—2,61
Iridium	86 %	2,6 — 2,8	88 %	2,62—2,64	97 %	2,60—2,69
Palladium	97 %	1,95—2,1	0 %	2,3 —2,5	96 %	2,30—2,34
Nickel	45 %	1,97—2,07	—	—	4 %	2,22—2,24
Eisen	18 %	1,99—2,05	0 %	2,2	4 %	2,32—2,39

Man sieht, wie im allgemeinen hier mit steigender Klemmenspannung, also steigendem Anodenpotential, die Oxydationsvorgänge begünstigt, zum Teil erst in erheblichen Beträgen hervorgerufen werden. Allerdings ist die Parallelität keine vollständige; es treten offenbar unter Umständen, wie z. B. beim Palladium gegen Natriumformiat oder Kaliumnitrit noch katalytische Einflüsse hinzu, welche trotz niederen Potentials die Oxydation zu einer lebhaften machen. Dadurch werden die Erscheinungen oft recht verwickelt.

Für die Beurteilung des auf Herbeiführung einer Potentialsteigerung beruhenden Einflusses von Anodenmaterialien kommt auch hier ganz wie bei den analogen Reduktionserscheinungen wieder nicht die zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderliche Überspannung in Betracht, sondern diejenige, welche bei dauernder Sauerstoffentwicklung an der betreffenden Elektrode herrscht. Diese erreicht nun (S. 185) erst im Laufe einiger Zeit während der Elektrolyse ihren Höchstwert. Parallel hiermit steigt auch die Oxydationskraft des entwickelten Sauerstoffs gegenüber schwer oxydierbaren Stoffen. Es erreicht daher die Stromausbeute, mit welcher solche Oxydationen verlaufen, oft erst nach einiger Dauer der Elektrolyse ihren Höchstwert; zumal am glatten Platin, an welchem der Anstieg des Anodenpotentials besonders stark ist, tritt diese Erscheinung häufig auf. Sie ist hier auch dadurch gekennzeichnet, daß nach einer

kurzen Stromunterbrechung, während welcher ja eine sauerstoffentwickelnde glatte Platinanode ihr hohes Potential sehr rasch verliert, auch die Stromausbeute des Oxydationsvorganges einen niederen Wert zeigt und erst wieder mit dem Anodenpotential ansteigt. Folgenden Verlauf der elektrolytischen Oxydation von 120 ccm einer Lösung von 40 g KJO_3, 60 g KOH, 2 g K_2CrO_4 im Liter an einer glatten Platinanode mit 0,5 Ampere ($D_A = 0{,}01$ Amp/qcm) beobachtete E. MÜLLER[1] bei 15—16°.

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Hundertteile des Stromes, welche Jodat zu Perjodat oxydieren
25	3,085	9,25
50	3,157	13,15
130	3,340	29,83
155	3,385	35,22
185	3,405	37,64
215	3,434	40,08
Der Strom wurde 10 Minuten lang unterbrochen und dann die Elektrolyse von neuem aufgenommen.		
12	2,995	9,69
75	3,123	23,44
120	3,370	30,67

Da der Potentialanstieg an einer sauerstoffentwickelnden glatten Platinanode um so schneller erfolgt, je höher die Stromdichte ist, so wird durch deren Steigerung auch die Stromausbeute bei Vorgängen wie dem obigen schneller konstant werden und weniger durch Stromunterbrechungen beeinflußt sein. Die Tatsachen haben diese Überlegung bestätigt.

Eine besondere Stellung unter den Anodenmaterialien nimmt bezüglich der an ihm hervorzurufenden Oxydationswirkungen das platinierte Platin ein. Dieses ist, wie oben (S. 186) dargetan, ja dadurch ausgezeichnet, daß man ihm durch anodische Sauerstoffentwicklung in Natronlauge oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder einer niedrigeren Temperatur Potentiale aufzwingen kann, welche alle zwischen —1,1 Volt bis etwa —2,1 Volt gegenüber einer in den gleichen Elektrolyten tauchenden Wasserstoffelektrode liegenden Werte durchlaufen können, und daß es ferner diese Potentiale nach Stromunterbrechung nur mehr oder weniger langsam wieder verliert. Insbesondere sind es Potentialwerte zwischen —1,1 und —1,5 Volt gegen die in den gleichen Elektrolyten tauchende Wasserstoffelektrode, welche eine platinierte Anode nach Unterbrechung der Sauerstoffbeladung recht beträchtliche Zeit beibehält. Kann man also durch verschieden starke Beladung mit elektrolytischem Sauerstoff platinierten Anoden wechselnde Potentiale erteilen, so kann man an ihnen nach solcher Vorbehandlung auch sehr wechselnde Oxydationswirkungen hervorrufen[2]. Man kann z. B., wenn für ein vollkommen deporalisierendes Reduktionsmittel zwei Oxydationsvorgänge möglich sind, von denen der eine ein höheres Anodenpotential verlangt als der andere, an einer platinierten Anode den ersteren immer mehr gegenüber dem letzteren hervortreten lassen, je mehr man durch eine Vorpolarisierung das Anodenpotential gesteigert hat. Dieser Fall liegt vor bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumsulfit. Dessen Anionen können dabei einerseits zu denen des Sulfats:

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4'' \quad ,$$

[1] Zeitschr. Elektroch. 10, 50 (1904). Vgl. W. OECHSLI, ebenda 9, 813 (1903).

[2] C. J. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 659; F. FOERSTER und A. FRIESSNER, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2515 (1902).

andererseits zu denen des Dithionats:

$$2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH'$$

oxydiert werden; beide Vorgänge treten ein, ehe freier Sauerstoff in Bläschen sich entwickeln kann, und werden an platinierten Anoden durch verschiedene Vorbehandlung in ihrem Umfange stark beeinflußt, wie folgende Beobachtungen lehren:

Elektrolyt 125 ccm einer Lösung mit 380 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ auf 1 Liter; Stromstärke 0,17 Ampere, $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm, Kathode platiniert.

Vorbehandlung der Anode	Klemmenspannung in Volt	Anodenpotential in Volt	Stromausbeute
5 Minuten mit 0,03 Amp/qcm platiniert und dadurch kathodisch polarisiert	1,440 bis 1,480	−0,319 bis −0,353	0 % Dithionat 100 % Sulfat
Dieselbe Anode, frisch nachplatiniert und dann mit 0,015 Amp/qcm 40 Stunden in reinster Natronlauge anodisch vorpolarisiert	1,820 bis 1,890	−0,642 bis −0,785	47 % Dithionat 53 % Sulfat
Dieselbe Anode ohne Nachplatinierung vorübergehend mit 0,03 Amp/qcm kathodisch polarisiert	1,510 bis 1,620	−0,411 bis −0,521	8 % Dithionat 92 % Sulfat

Durch andauernde Vorpolarisierung kann man also das Potential, bei welchem an platinierter Anode die Elektrolyse des Sulfits beginnt, um mehr als 0,3 Volt steigern, und begünstigt dadurch die Dithionatbildung, welche also eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Sulfatbildung.

Das der Elektrode zu Anfang erteilte Anodenpotential bleibt hier während der Elektrolyse des stark reduzierenden Elektrolyten nicht nur erhalten, sondern steigert sich noch beträchtlich. Das kann nur daher rühren, daß die Sauerstoffbeladung der Anode dauernd zunimmt, obgleich keine analytisch nachweisbaren Sauerstoffmengen frei werden. Das Sulfit verbraucht den in der Elektrode vom Strome zunächst abgeschiedenen Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit bis auf sehr kleine Reste. Indem aber im Verlauf der Elektrolyse der Depolarisator seine Konzentration vermindert, werden die in der Elektrode verbleibenden Sauerstoffreste immer größer; schließlich sättigen sie die Elektrodenoberfläche, und es kommt zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. In solcher Weise gestaltet sich stets der Verlauf der elektrolytischen Oxydation starker Depolarisatoren.

Bedarf ein Oxydationsvorgang eines höheren Potentials, als zum Beginn der Sauerstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten an platinierter Anode erforderlich ist, so kann die Sauerstoffentwicklung deren Potential so weit steigern, daß der gedachte Oxydationsvorgang beginnt. Auch hier kann man durch Vorbehandlung in Natronlauge oder Schwefelsäure die Erreichung des für den gewünschten Vorgang erforderlichen Potentials beschleunigen. So erlangt durch energische Vorpolarisierung in Natronlauge eine platinierte Anode die Fähigkeit, bei der Elektrolyse von Kaliumacetat Äthan zu bilden, während an frisch platinierter Anode dieser einen verhältnismäßig hohen Potentialwert voraussetzende Vorgang für lange Zeit ausbleibt[1]).

δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen.

Gesteigerte Temperatur vermindert alle Reaktionswiderstände. Sofern diese für einen Oxydationsvorgang klein genug sind, daß er ohne Sauerstoffentwicklung verläuft, muß gesteigerte Temperatur ihn stets begünstigen. Das kommt dann darin zum Ausdruck, daß der Betrag, bis zu welchem die Konzentration des

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 731 (1904).

Depolarisators bei bestimmter Stromdichte herabgehen kann, ohne daß Sauerstoffentwicklung eintritt, bei höherer Temperatur immer kleiner wird, zumal diese auch das Herandiffundieren der zu oxydierenden Substanz an die Anode sehr erleichtert.

Verläuft aber eine elektrolytische Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung, so wirkt eine Temperatursteigerung zu gleicher Zeit nach zwei Richtungen: Einerseits wird dadurch, wie oben angegeben, der die Sauerstoffentwicklung begleitende Potentialanstieg verkleinert: eine gesteigerte Temperatur gestattet also bei gegebener Stromdichte nicht so hohe Anodenpotentiale zu erreichen, wie es bei niederer Temperatur möglich ist; auf der anderen Seite verkleinert gesteigerte Temperatur wieder die der Oxydation entgegenstehenden Widerstände.

Sind diese so groß, daß es zu ihrer Überwindung besonders hoch gesteigerten Anodenpotentials bedarf, so wird also ein solcher Oxydationsvorgang durch Temperatursteigerung beeinträchtigt, und sein günstiger Verlauf ist an Innehaltung niederer Temperaturen gebunden. Die Vorgänge der Persulfat- oder Perkarbonatbildung sind Beispiele hierfür; auch die elektrolytische Oxydation so schwer verbrennlicher Stoffe wie des Pyridins wird an Platinanoden durch Temperatursteigerung nicht begünstigt, sondern beeinträchtigt. Da diese Temperatureinflüsse auf einer Potentialverminderung beruhen, so kann man ihren Einfluß unter Umständen durch starke Erhöhung der Stromdichte wieder mehr oder weniger aufheben.

Wenn aber die Reaktionswiderstände gegen eine elektrolytische Oxydation nicht so bedeutende sind, daß zu deren Durchführung besonders hohe Anodenpotentiale aufzuwenden sind, so tritt die den Reaktionswiderstand vermindernde Einwirkung der Temperatursteigerung in den Vordergrund: die Oxydation erfolgt bei höherer Temperatur mit besserer Stromausbeute. Das ist z. B. für die Oxydation der Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung festgestellt. Diese geht stets unter Sauerstoffentwicklung vor sich, und zwar am glatten Platin wie am Palladium mit etwa derselben Stromausbeute, woraus folgt, daß sie von der Potentialsteigerung am glatten Platin nicht erheblich beeinflußt wird. Gesteigerte Temperatur vergrößert demgemäß den der Oxydation dieser Säure dienenden Stromanteil beträchtlich.

Streng genommen werden stets beide gegeneinander wirkenden Einflüsse der Temperatursteigerung sich geltend machen, und es wird sich nur darum handeln, welcher von beiden überwiegt, und in wie starkem Maße er es tut.

ε) Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen.

Bei anodischen Oxydationen, welche ohne Sauerstoffentwicklung verlaufen, bewirkt eine Erhöhung der Stromdichte eine Verminderung der Konzentration des Depolarisators unmittelbar an der Anode. Dadurch wird, da die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ja von der Konzentration der an ihnen beteiligten Molekelarten abhängt, der Reaktionswiderstand gegen den Oxydationsvorgang gesteigert; es muß also, soll eine bestimmte Stromstärke aufrecht erhalten werden, das Anodenpotential sich erhöhen. Je näher dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Werte dieses schon bei niederer Stromdichte liegt, um so weniger darf man, wie es analog oben für die Reduktionserscheinungen dargetan wurde, die Stromdichte steigern, ohne Gefahr einer Ausbeuteverminderung durch eintretende Sauerstoffentwicklung. Die Oxydation $^1/_1$-normaler Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure erfolgt bei $D_A = 0{,}0083$ Amp/qcm an glattem Platin mit theoretischer Ausbeute, bei der vierfachen Stromdichte aber mit weniger als 10 % Stromausbeute.

Wird aber ein anodischer Oxydationsvorgang stets von Sauerstoffentwicklung begleitet, so werden die eben in ihrer Wirksamkeit geschilderten Verarmungs-

erscheinungen bei Steigerung der Stromdichte wiederum eintreten, aber in geringerem Grade, da sie durch die vom aufsteigenden Sauerstoffgas bewirkte Flüssigkeitsbewegung erheblich ausgeglichen werden. Da dann aber auch der Sauerstoff mit der höheren Stromdichte entwickelt wird, und diese das hierzu erforderliche Anodenpotential besonders stark steigert, zumal am glatten Platin und bei niederer Temperatur, kann Steigerung der Stromdichte solche Oxydationsvorgänge befördern, welche, wie z. B. die Persulfatbildung, ein besonders hohes Anodenpotential beanspruchen. Da aber mit gesteigerter Stromdichte die an der Anode herrschende Konzentration der zu oxydierenden Stoffe immer weiter abnehmen muß, wird auch in solchen Fällen die günstige Wirkung gesteigerter Stromdichte eine Grenze finden. Ja, es ist der Fall beobachtet, daß eine starke Steigerung der Stromdichte ein Wiederabnehmen des Umfanges eines Oxydationsvorganges zur Folge hat: die Perjodatbildung aus Kaliumjodat, welche durch hohes Anodenpotential begünstigt wird, verläuft in 2,5-*n*-alkalischer Lösung bei $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm mit 44%, bei $D_A = 0{,}05$ Amp/qcm aber mit nur 30% Stromausbeute[1]). Da die Konzentration einer Kaliumjodatlösung wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes keine erhebliche ist, stellt sich bei der zuletzt genannten Stromdichte an der Anode eine so geringe Jodatkonzentration ein, daß auch die Erhöhung des Anodenpotentials den Mangel an der zu oxydierenden Substanz nicht ausgleichen kann.

Die Steigerung, welche das Potential einer sauerstoffentwickelnden Anode durch Stromdichtevergrößerung erfährt, ist vor allem am glatten Platin eine erhebliche, aber z. B. am Eisen nur eine geringfügige. Hier tritt also die die Konzentration des Reduktionsmittels vermindernde Wirkung einer Stromdichtesteigerung in den Vordergrund, mit vermehrter Stromdichte verringert sich also an solchen Elektroden stets der auf den Oxydationsvorgang entfallende Stromanteil. So wird die Oxydation einer alkalischen Lösung von ameisensaurem Natrium, welche, wie die Übersicht auf S. 451 lehrt, durch Benutzung von glatten Platinanoden, also durch hohes Anodenpotential, begünstigt ist, an einer Eisenanode durch abnehmende Stromdichte gefördert.

Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen ist also ein sehr mannigfacher, nach der hier dargelegten Theorie aber in den bisher bekannten Fällen leicht zu übersehender.

ζ) Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Katalysatoren auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen.

Die vielfach träge Wirkung des Elektrolytsauerstoffs, z. B. auf organische Verbindungen, kann sehr beschleunigt werden, wenn man sich gewisser, leicht durch Elektrolyse regenerierbarer Sauerstoffüberträger bedient. Ein sehr wirksames, schnelle und glatte Oxydationsvorgänge mancher organischen Verbindungen herbeiführendes Oxydationsmittel ist z. B. eine Lösung von Cerisulfat. Bei seiner oxydierenden Betätigung geht dieses Salz in Cerosulfat über. Da dieses, wie es stets bei isomeren Umwandlungen der Ionen der Fall ist, mit großer Geschwindigkeit vom Strome wieder zu Cerisalz oxydiert wird, kann es in der Lösung, in welcher es oxydierend gewirkt hat, leicht vom Strome wieder hergestellt werden für neue oxydierende Betätigung. Eine begrenzte Menge des Cersalzes kann also elektrolytisch entwickelten Sauerstoff an unbegrenzte Mengen eines Reduktionsmittels übertragen, also dessen Oxydation bei der Elektrolyse katalytisch beschleunigen. Diese der oben erörterten Wirksamkeit der Bleisuperoxydanode wesensverwandten Erscheinungen finden, wie wir noch sehen werden, bei der elektrolytischen Oxydation vielfache Anwendung. Die Benutzung von Titansalzen bei elektrolytischen Reduktionen (S. 321) ist das Gegenstück zu diesen Erscheinungen.

[1]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 57 (1904).

Eine sehr merkwürdige (bisher in analoger Weise bei elektrolytischen Reduktionen noch nicht beobachtete) Eigenart elektrolytischer Oxydationen ist es durch scheinbar indifferente im Elektrolyten vorhandene Stoffe wesentlich beeinflußt zu werden.

In einigen Fällen ließ sich nachweisen, daß diese Stoffe den Vorgang zwischen dem Elektrolytsauerstoff und dem zu oxydierenden Körper tatsächlich zu beschleunigen vermögen. Hierher gehört die interessante Beobachtung von W. TRAUBE und A. BILTZ[1]), wonach Ammoniak bei Gegenwart von ein wenig Kupferhydroxyd an einer Platin- oder an einer Eisenanode mit fast theoretischer Stromausbeute zu Ammoniumnitrit oxydiert wird, während bei Abwesenheit des Kupferhydroxyds an der Anode kein Nitrit, sondern in überwiegendem Maße Stickstoff als Oxydationsprodukt des Ammoniaks entsteht. Die Wirkung des Kupferhydroxyds ist hier also ganz offenbar die, daß es die der Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindert. In ganz gleicher Weise befähigt es auch den Luftsauerstoff, Ammoniak zu Nitrit zu verwandeln[2]).

Eine katalytische Beschleunigung einer unterhalb des zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potentials verlaufenden Oxydation erfolgt unter dem Einfluß kleiner Mengen eines Kupfersalzes auf die Oxydation von Sulfit zu Sulfat, da dadurch für die Stromdichte $D_A = 2 \cdot 10^{-4}$ Amp/qcm das Anodenpotential von $-0{,}54$ Volt auf $-0{,}51$ Volt erniedrigt wird[3]).

Manche elektrolytisch leicht durchführbare Oxydationen sind auch rein chemisch mit Hilfe des Luftsauerstoffs zu erreichen. Dessen Wirkung kann nun durch Platinschwarz sehr beschleunigt werden. An platinierter Anode leicht verlaufende elektrolytische Oxydationen können daher auch als durch das Platinschwarz der Anode katalytisch beschleunigt aufgefaßt werden. Die bei Oxydationen und bei mannigfachen anderen chemischen Vorgängen hervortretende Fähigkeit des Platinmohrs, katalytisch zu wirken, wird nun durch gewisse Körper, wie Blausäure, Quecksilbercyanid usf. stark beeinträchtigt[4]). Die gleiche Wirkung haben nun solche Stoffe auch auf manche an platinierter Anode erfolgenden elektrolytischen Oxydationen: sie vermindern deren Geschwindigkeit und veranlassen, wenn die Stromstärke also die Oxydationsgeschwindigkeit konstant gehalten werden soll, ein Ansteigen des Anodenpotentials, welches einen höheren Sauerstoffdruck in der Elektrode ergibt und damit die alte Geschwindigkeit wieder herstellt. Eine ganz neutral gehaltene Lösung von Natriumthiosulfat[5]) wird z. B. bei $D_A = 3 \cdot 10^{-4}$ Amp/qcm an platinierter Anode bei $-0{,}44$ Volt glatt zu Tetrathionat oxydiert. Fügt man jetzt eine Spur Quecksilbercyanid hinzu, so steigt das Anodenpotential, bei welchem der Vorgang mit der gleichen Stromstärke weiter von statten geht, auf $-0{,}48$ Volt. Daraus ergibt sich auch, daß der Oxydationsvorgang hier wirklich unter Mitwirkung des Sauerstoffs verläuft, also nach

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,OH'$$

und nicht, wie man auch vermuten könnte, unmittelbar nach

$$2\,S_2O_3'' + 2\oplus \rightarrow S_4O_6'' \quad .$$

Wir haben darin ein auch in anderen ähnlichen Fällen gewiß wertvolles Aufklärungsverfahren.

Überhaupt verspricht die erst in der letzten Zeit in ihrer Bedeutung richtig gewürdigte Aufsuchung und Benutzung von Katalysatoren bei der elektrolytischen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 37, 3130 (1904).
[2]) O. LOEW, Journ. f. prakt. Ch. 18, 298 (1878).
[3]) C. J. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 662 (1904).
[4]) G. BREDIG und R. MÜLLER VON BERNECK, Zeitschr. phys. Ch. 31, 324 (1899); G. BREDIG und K. IKEDA, ebenda 37, 1 (1901).
[5]) C. J. THATCHER, a. a. O. S. 693.

Oxydation in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht mancherlei Förderung. Sehr oft kann die Oxydation eines Reduktionsmittels nach mehreren Richtungen hin verlaufen. Bei der elektrolytischen Reduktion stehen viele Elektrodenmaterialien zur Verfügung, wenn man versuchen will, den Reduktionsvorgang in einem bestimmten Sinne verlaufen zu lassen. Die gleiche Mannigfaltigkeit besteht für die Oxydationen nicht. Aber hier kann man vielleicht durch Zusatz von Katalysatoren zum Elektrolyten in ähnlicher Weise wie dort durch das Elektrodenmaterial den Verlauf des Elektrodenvorganges willkürlich lenken. Besäßen wir z. B. Katalysatoren, von denen der eine nur den einen für ein Reduktionsmittel möglichen Oxydationsvorgang beschleunigte, und der andere einen anderen, dem das gleiche Reduktionsmittel unterliegen kann, so wären wir in der Lage, durch Hinzubringen des einen oder des anderen Katalysators zum Elektrolyten die anodische Oxydation je nach Belieben in dieser oder jener gewünschten Richtung ablaufen zu lassen [1]).

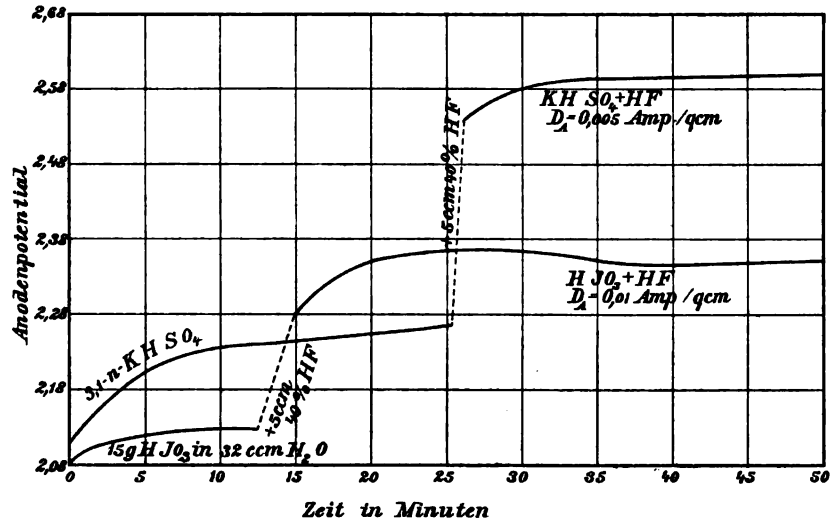


Fig. 121.

Ihrer Natur nach noch wenig geklärte Erscheinungen sind diejenigen, bei welchen durch Gegenwart indifferenter Anionen elektrolytische Oxydationen gefördert werden. Die zuerst von K. ELBS und O. SCHÖNHERR [2]) gemachte Beobachtung, daß Gegenwart von etwas Salzsäure, also von Cl', die elektrolytische Entstehung der Überschwefelsäure aus Schwefelsäure sehr fördert, erschien als vereinzelte Tatsache, bis E. MÜLLER [3]) fand, daß die Oxydation von Jodat zu Perjodat, welche in neutraler Lösung an glatter Platinanode nicht eintritt, lebhaft stattfindet, wenn neben Jodat etwas Chlorid, Chlorat oder Sulfat im Elektrolyten zugegen sind. Später beobachteten H. HOFER und M. MOEST [4]), daß am glatten Platin die Elektrolyse z. B. essigsaurer Salze, welche gewöhnlich im wesentlichen Äthan und Kohlensäure liefert, reichlich oder hauptsächlich auch zu Methylalkohol und Kohlensäure führt, wenn die Acetatlösung Perchlorat, Sulfat oder Bikarbonat enthält (vgl. u. S. 480). Als ein besonders wirksamer Förderer schwer verlaufender elektrolytischer Oxydationen erwies sich das Fluorion. Nach F. W. SKIRROW [5]) begünstigt es die anodische

[1]) W. OSTWALD, Elektroch. Ind. 2, 393 (1904).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (1895).
[3]) Zeitschr. Elektroch. 7, 516 (1901); 10, 64 (1904).
[4]) Lieb. Ann. 323, 284 (1902).
[5]) Zeitschr. anorg. Ch. 33, 25 (1903).

Entstehung der Chromsäure aus Chromsulfat und der Übermangansäure aus Mangansulfat, und gestattet ferner nach E. MÜLLER, die Stromausbeute an Perjodat[1]) und Persulfat[2]) bei der Elektrolyse von Kaliumjodat oder -sulfat von 0 auf etwa 30 % bzw. von 50 auf etwa 80 % zu steigern.

Man könnte glauben, daß diese Anionen ähnlich den vorgenannten Zusätzen katalytisch die betreffenden Oxydationen beschleunigen, indem sie die ihnen entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Dann aber müßten diese Anionen eine Herabsetzung des Anodenpotentials bewirken. Bisher ist in dieser Hinsicht nur die Wirkung der Fluorionen von E. MÜLLER erforscht, und es hat sich gezeigt, daß sie nicht nur keine Verminderung, sondern eine starke Erhöhung des Anodenpotentials veranlaßt, wie es die vorstehende Fig. 121 zeigt. Die Fluorionen vermindern also nicht die Reaktionswiderstände, sondern erhöhen die für die Oxydation verfügbare Spannung. Wodurch dies dabei zustande kommt, ist noch nicht zu sagen, ebensowenig auch etwas darüber, ob in allen genannten Fällen die Art der Wirkung der Anionen die gleiche ist, wie die der Fluorionen.

η) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren.

Eine für die eben erörterten Erscheinungen vielleicht nicht belanglose Frage und zugleich eine solche von allgemeiner Bedeutung ist die, ob und unter welchen Umständen die Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen werden. Den Weg, auf welchem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung z. B. aus einer Lösung von $NaClO_4$ vor sich geht, kann man zwiefach annehmen: entweder es werden die Anionen des Wassers entladen und hinterlassen dabei den an sie gebundenen Wasserstoff in Gestalt von Wasserstoffionen im Elektrolyten, welcher dann mit den Anionen des Salzes zu dessen freier Säure ins Gleichgewicht tritt:

$$2H^{\cdot} + 2OH' + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + O + H_2O$$
$$2H^{\cdot} + 2ClO_4' \rightleftarrows 2HClO_4 \quad ,$$

oder es werden die Anionen des Elektrolyten auf der Elektrode entladen, zersetzen aber alsbald, da sie im freien Zustand in etwas höherer Konzentration nicht länger als Augenblicke existieren können, das Wasser, entwickeln dabei freien Sauerstoff und geben in der Lösung die zu ihnen gehörige Säure:

$$2ClO_4' + 2\oplus \rightarrow 2ClO_4$$
$$2ClO_4 + H_2O \rightarrow O + 2HClO_4$$
$$2HClO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2ClO_4' \quad .$$

Beide Möglichkeiten führen zu dem gleichen Endergebnis; es ist ohne weiteres zwischen ihnen nicht zu entscheiden.

W. NERNST und L. GLASER[3]) und später E. BOSE[4]) haben versucht auf folgendem Wege hier zu klarerem Einblick zu gelangen: Polarisiert man eine glatte Platinspitze z. B. in $^1/_1$-normaler Schwefelsäure immer stärker anodisch, so beginnt, wie wir wissen, bei dem Anodenpotential $-1{,}68$ Volt das Auftreten gasförmigen Sauerstoffs. Der dadurch hervorgerufene Anstieg der unter $-1{,}68$ Volt sehr geringen Stromstärke ist nur unbedeutend; diese steigt auch oberhalb von $-1{,}68$ Volt nur langsam an, wenn auch stärker als vorher. Erst bei einem Anodenpotential von etwa $-1{,}9$ Volt beginnt sie lebhafter zuzunehmen, und zeigt zumal in konzentrierterer Lösung bei $-2{,}6$ Volt noch einmal eine Beschleunigung der Zunahme. Trägt man die Beobachtungen in eine Stromstärke-Anodenpotential-Kurve ein, für

[1]) Zeitschr. Elektroch. 10, 753 (1904).
[2]) Ebenda, 776.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1547 (1897); Zeitschr. Elektroch. 4, 373, 424 (1897).
[4]) Zeitschr. Elektroch. 5, 169 (1898).

welche die Stromstärken Ordinaten sind, so biegt diese Kurve bei $-1{,}68$ Volt mit einem schwachen, bei $-1{,}9$ Volt mit einem viel schärferen und bei $-2{,}6$ Volt noch einmal mit einem schwächeren „Knick" nach aufwärts. NERNST und GLASER deuteten die Erscheinung folgendermaßen: Bei $-1{,}68$ Volt werden die OH' des Wassers entladen. Da sie aber in der sauren Lösung in nur sehr kleiner Menge zugegen sind, kann die Stärke des auf ihrer Entladung beruhenden Stromes nur eine sehr geringe sein. Dieser kann erst an Stärke erheblich gewinnen, wenn das Anodenpotential auch die Entladung der außerordentlich viel reichlicher vorhandenen Anionen der Schwefelsäure gestattet. Diese sind SO_4'' und HSO_4', von denen die letzteren namentlich in konzentrierterer Schwefelsäure anzunehmen sind. Es entspricht daher der raschere Anstieg der Stromstärke bei $-1{,}9$ Volt der Entladung von SO_4'', und derjenige bei $-2{,}6$ Volt der Entladung von HSO_4' in $^1/_1$-n-H_2SO_4. BOSE stellte dann später fest, daß auch bei zahlreichen anderen Säuren an einer als Anode dienenden Platinspitze die Stromstärke erst bei erheblich oberhalb von $-1{,}68$ Volt liegenden Anodenpotentialen lebhafter anzusteigen beginnt, und die Strom-Anodenpotential-Kurve von da ab so oft steiler nach oben biegt, als die betreffende Säure Anionen zu geben vermag.

Später haben aber R. LUTHER und F. T. BRISLEE[1]) dargetan, daß der Verlauf dieser Kurve in hohem Grade vom Anodenmaterial abhängt, so daß man die an Platinanoden beobachteten mehrfachen Knicke wohl auch auf die durch die Sauerstoffentwicklung bedingten Veränderungen der Elektrode zurückführen darf, das Verfahren des Aufsuchens von Knickpunkten in der Stromstärke-Anodenpotential-Kurve also nicht gestattet, über die Möglichkeit der Entladung von Anionen von Sauerstoffsäuren einwandsfrei zu entscheiden. Andere Wege zur experimentellen Klärung dieser Frage sind bisher noch ohne Ergebnis geblieben.

Immerhin liegen keine Gründe vor, die Möglichkeit der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren zu leugnen. Im Gegenteil, es sind, wie wir weiter unten noch sehen werden, mancherlei anodische Erscheinungen bekannt, welche am einfachsten durch die Annahme solcher Entladung und der weiteren Zersetzung der abgeschiedenen Ionen ihre Deutung finden.

Man ist daher allgemein geneigt, auch ohne strenge experimentelle Beweise, sich der von NERNST und GLASER gegebenen Vorstellungsweise zu bedienen, daß aus einer sauren Anodenlösung eines Sauerstoffsalzes nur bei sehr kleiner Stromdichte die Sauerstoffentwicklung auf einer Entladung der hier nur in äußerst geringer Konzentration vorhandenen OH' des Wassers beruht, während bei höherer Stromdichte neben dieser Entladung diejenige der Anionen des Salzes einhergeht. Damit nimmt man an der Anode Vorgänge an, welche ganz analog sind den für die Elektrolyse von Alkalisalzen an der Kathode von F. HABER und M. SACK nachgewiesenen, schon oben (S. 178, 199) erörterten Erscheinungen. Auch hier zeigte sich, daß die Entladung der in der alkalischen Kathodenlösung in winziger Konzentration vorhandenen H' des Wassers nur bei sehr kleiner Stromdichte dem Strombedürfnis zu genügen vermag, und daß bei höherer Stromdichte stets neben den H' auch die Alkalimetallionen zur Entladung gelangen. Die dabei auf der Kathode nach S. ARRHENIUS, F. HABER und G. BREDIG entstehenden Alkalimetalllegierungen sind gegenüber dem Wasser ähnlich unbeständige (zur freiwilligen Wasserstoffentwicklung geneigte) Systeme, wie es Anoden sind, auf welchen Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen sind (zur freiwilligen Sauerstoffentwicklung neigende Systeme). Das Auftreten der ersteren Systeme beruht, wie oben erörtert, darauf, daß die Ionen des Wassers zwar sehr schnell, aber nicht unendlich schnell nachgebildet werden. Dieser Umstand wird daher auch an der Anode, wenn es hier an OH' fehlt, das Auftreten unbeständiger Systeme bei hoher Stromdichte veranlassen. Aus saurer Lösung von Sauerstoffsalzen erfolgt

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 45, 232 (1903); vgl. auch J. B. WESTHAVER, Zeitsch. physik. Ch. 51, 65 (1905).

dann die anodische Sauerstoffentwicklung wesentlich durch die wasserzersetzende Wirksamkeit der primär auf der Anode abgeschiedenen Anionen dieser Salze.

In stärker saurer Alkalisalzlösung ist man auch bei höherer Stromdichte berechtigt, an der Kathode nur die Entladung von $H^{\cdot}$ anzunehmen. Analog wird man sich vorstellen, daß in stärker alkalischen Lösungen von Sauerstoffsalzen an der Anode nur OH'-Entladung eintritt. Darin liegt wie auch in der Vorstellung, daß diese Anionen in saurer Lösung bei kleinster Stromdichte vor den Anionen der Salze entladen werden können, die Voraussetzung, daß in äquivalenter Konzentration von allen sauerstoffhaltigen Anionen die OH' am leichtesten entladbar sind. Gegen diese Annahme spricht bisher keine Erscheinung.

Für die Vereinfachung der theoretischen Vorstellungen empfiehlt es sich, überall da, wo nicht besondere Gründe die Berücksichtigung der Entladung von sauerstoffhaltigen Anionen zweckmäßig erscheinen lassen, von einer eingehenden Vorstellung über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung abzusehen und sich auf die Vorstellung zu beschränken, daß man in einer Elektrode, welche in einem anodische Sauerstoffentwicklung erlaubenden Elektrolyten anodisch polarisiert wird, lediglich einen Träger von Sauerstoff erblickt, dessen Reaktionsfähigkeit durch das Potential der Anode gegeben ist.

2. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

a) Isomere Umwandlung von Ionen an der Anode.

Die Möglichkeit, an der Anode die positiven Ladungen von Kationen zu steigern bzw. die negativen Ladungen von Anionen zu vermindern und durch solche Oxydationsvorgänge isomere Umwandlungen von Ionen herbeizuführen, wird mannigfach benutzt. Wir sahen oben, daß diese Vorgänge mit großer Geschwindigkeit verlaufen, und sofern die Gleichgewichtspotentiale des Elektrolyten nicht negativer sind als die zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotentiale, sich mit theoretischer Stromausbeute fortführen lassen, bis die an der Anode eingetretene Verarmung an oxydierbaren Ionen so groß geworden ist, daß sie der Stromstärke nicht mehr genügen. Bei nicht zu hoher Stromdichte und guter Bewegung des Elektrolyten tritt dieser Punkt meist erst bei starker Erschöpfung des zu oxydierenden Ions im Elektrolyten ein. Die letzten Anteile desselben werden unter immer größeren, durch Sauerstoffentwicklung veranlaßten Stromverlusten oxydiert; die vollständige Oxydation einer bestimmten Ionenmenge verläuft also mit einer der theoretischen um so näher kommenden Gesamtstromausbeute, je höher die Anfangskonzentration ist, mit welcher sie zur Elektrolyse gelangt, und je mehr man gegen Schluß derselben die Stromdichte erniedrigt. Diese Oxydationen werden sehr oft in einem mit Diaphragma umschlossenen Anodenraum ausgeführt. Da die bewegende Wirkung der Sauerstoffentwicklung hier wegfällt, muß für besondere Rührvorrichtungen gesorgt werden.

α) Oxydation von Kationen.

Die elektrolytische Oxydation von Kationen im Sinne des Schemas

$$M^{m\oplus} + n\oplus \rightarrow M^{(m+n)\oplus}$$

verläuft an unangreifbaren Anoden meist vollständig. Es können so die Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ zu $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ usf. umgewandelt werden. Auch $Cu^{\cdot}$ oder $Au^{\cdot}$, welche ja bei der elektrolytischen Reduktion dank der gleichzeitigen Abscheidung der betreffenden Metalle, nur bis zum Eintritt eines Gleichgewichtes aus $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ erhalten werden können, werden an einer unlöslichen Anode soweit oxydiert, als es die Fähigkeit der gedachten Gleichgewichte, sich in dem gerade vorliegenden Elektrolyten wiederherzustellen, erlaubt.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Salzen der höheren Oxydationsstufe muß ebenso wie bei der rein chemischen Durchführung solcher Vorgänge dafür gesorgt werden, daß das an Ladungen bereicherte Kation auch die seinem Wertigkeitszuwachs entsprechende Anzahl von Anionen an der Anode findet. Spielt sich an der Anode z. B. der Vorgang ab:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH' \ ,$$

so werden die dabei auftretenden OH' die bei der anodischen Entstehung von $1\,O$ im Elektrolyten verbliebenen $2\,H^{\cdot}$ neutralisieren. Das gegenüber einem $Fe^{\cdot\cdot}$ vorhandene SO_4'' aber genügt einem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht; es müßte daher, wenn kein weiteres SO_4'' vorhanden wäre oder hinzukäme, basisches Ferrisulfat entstehen. Um dies zu verhindern, fügt man der Anodenlösung hier freie Schwefelsäure hinzu und beschickt auch den Kathodenraum mit freier Säure. Anfangs- und Endzustand der im Anodenraum sich abspielenden Vorgänge sind dann die durch die Gleichung:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

zum Ausdruck gebrachten. Es verschwindet also für jedes verbrauchte Äquivalent Sauerstoff bei Oxydation von Kationen in Sulfatlösung 1 Äquivalent freie Schwefelsäure im Anodenraum. Auf 1 Äquivalent an der Anode freigemachten Sauerstoffs bleibt aber $1\,H^{\cdot}$ im Elektrolyten. Zugleich wandern, wenn wir die Überführungzahl der $H^{\cdot}$ zu 0,8 annehmen, 0,8 $H^{\cdot}$ aus und 0,2 Äquivalent SO_4'' ein, es kommen also hierdurch 0,2 Äquivalente H_2SO_4 der Anodenlösung zu, wenn 1 Äquivalent in ihr verschwindet. Während bei Ausbleiben von Oxydationen die freie Säure im Anodenraum sich konzentriert, vermindert sie hier in unserem Falle ihre Konzentration. Die Erscheinungen im Kathodenraum werden natürlich durch die Oxydationen in keiner Weise berührt, hier findet stets eine Verminderung der Konzentration der freien Säure statt (vgl. S. 66).

Im Anodenraum sorgt man, um den Verbrauch an Säure zu decken, stets für einen Überschuß an dieser. Das hat aber noch einen weiteren Zweck: Es besteht die Regel, daß hochwertige Ionen in wässeriger Lösung dahin streben, sich ganz oder teilweise der starken Anhäufung von Ladungen zu entledigen, und zwar durch Wechselwirkung mit den Ionen des Wassers. Der eine Weg, auf welchem dies bei hoch geladenen Kationen geschieht, besteht darin, daß diese mit OH' des Wassers zu schwer löslichen Hydroxyden zusammentreten; z. B.

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' + 4\,OH' + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot}$$

$$2\,Tl^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 6\,OH' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Tl(OH)_3 + 3\,SO_4'' + 6\,H^{\cdot} \ .$$

Diese hydrolytische Wirkung führt zu einem Gleichgewicht; ein immer größerer Überschuß an vorhandener freier Säure verhindert immer vollständiger das Ausfallen von Hydroxyd und hält das anodisch entstandene Salz des hochwertigen Kations in Lösung. So findet der Vorgang der anodischen Bildung von Bleisuperoxyd, welcher ja zur elektroanalytischen Bleibestimmung benutzt wird (S. 245), nur in mäßig saurer Lösung vollständig statt, während in zu stark saurer Lösung beträchtliche Mengen von Plumbisalz in Lösung bleiben und an der Kathode zu Plumbosalz wieder reduziert werden. Dies geschieht namentlich bei Gegenwart größerer Mengen der starken Salpetersäure. Daß dagegen in 20 prozentiger Schwefelsäure von dem an der Anode aus Bleisulfat entstehenden Plumbisulfat nur sehr kleine Mengen der Hydrolyse zu Bleisuperoxyd entgehen, lehrten schon die früheren Betrachtungen über die Vorgänge im Bleisammler (S. 142). Soll ferner z. B. in einer Lösung von Thallosulfat an der Anode Thallisulfat hergestellt werden, so bedarf es der Gegenwart eines Überschusses an freier Schwefelsäure, da sonst Thalliumsesquioxyd an der Anode sich niederschlägt.

Ein zweiter Weg, auf welchem hoch geladene Kationen mit OH' des Wassers in Wechselwirkung treten können, besteht darin, daß ein Teil der Ladung

der Kationen OH' zu freiem Sauerstoff entlädt; dieser Fall tritt ein beiden Salzen des dreiwertigen Kobalts:

$$Co''' + OH' \rightarrow Co'' + OH: \quad 2\,OH \rightarrow O + H_2O \ .$$

Durch diesen Vorgang verschwindet ein gewisser Anteil der vom Strome gelieferten Co''' immer wieder. Seine Geschwindigkeit ist gegeben durch die Formel:

$$-\frac{dx}{dt} = k\,c_{Co'''} \cdot c_{OH'} \ ,$$

sie wird also durch Abnahme der OH', bzw. durch Zunahme der freien Säure vermindert; ein Überschuß an solcher steigert daher auch hier die durch Elektrolyse unter gegebenen Umständen zu erreichende Konzentration an Kobaltisulfat.

Anwendungen finden diese Oxydationen von Kationen, wie eben erwähnt, in der Abscheidung von Bleisuperoxyd bei der Ladung des Bleisammlers oder zur elektroanalytischen Bleibestimmung.

Ähnlich wie Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen, entsteht in Manganosalzlösungen an der Anode Mangansuperoxyd bzw. ein Gemenge desselben mit Mangansesquioxyd. Die Darstellung der reinen, in ihrer Farbe sehr an die der Übermangansäure erinnernden Salze des Mn''' durch Elektrolyse starker Lösungen von Manganosulfat ist bisher noch nicht mit Sicherheit durchgeführt, wesentlich wohl deshalb, weil es nicht gelang, das Fortschreiten des Vorganges über jene Oxydationsstufe hinaus bis zur Übermangansäure aufzuhalten[1].

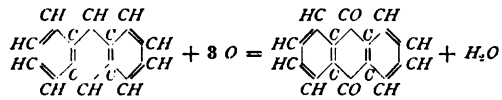
Die elektrolytische Oxydierbarkeit der Manganosalze zu höheren Verbindungsstufen des Mangans bzw. zum Mangansuperoxyd kann benutzt werden, um Oxydationsvorgänge zu beschleunigen[2]), welche ohne Katalysatoren nur langsam und unvollkommen verlaufen würden. So wird z. B. eine Lösung von schwefliger Säure bei Gegenwart von Mangansalzen bei 0,0175 Amp/qcm an Bleianoden mit theoretischer Stromausbeute zu Schwefelsäure oxydiert, während ohne Mangansalze unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute schlechter ist. Ähnlich wird Toluol durch eine immer wieder elektrolytisch regenerierte schwefelsaure Manganisalzlösung mit guter Ausbeute glatt zu Benzaldehyd oxydiert[3]): $C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,O \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + H_2O$, was ohne diese Salze durch unmittelbare Einwirkung des Elektrolytsauerstoffs kaum gelingt[4]). Deren Wirkung beruht offenbar darauf, daß die höheren Oxydationsstufen des Mangans mit großer Geschwindigkeit viele Oxydationen ausführen, welche der anodisch entwickelte Sauerstoff selbst nur mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit durchführen könnte.

Eine sehr eigenartige Gruppe von superoxydartigen Körpern, deren chemische Natur noch ganz der Klarstellung bedarf, entsteht bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen an Platinanoden. Auf diesen, zumal an ihren Rändern, entstehen dabei bei gewöhnlicher Temperatur unter wechselnden Bedingungen der Elektrolyse schwarze Kristalle; diese enthalten ein sauerstoffreiches Silberoxyd, Ag_2O_3 oder Ag_3O_4, daneben aber stets gewisse Anteile des im Elektrolyten vorhandenen Silbersalzes, welche ihnen ohne Zerstörung der ganzen Substanz nicht entzogen werden können. So entspricht die Zusammensetzung des aus starker Silbernitratlösung an der Anode vom Strome abgeschiedenen, schon 1804 von RITTER beobachteten Niederschlages der Formel Ag_7NO_{11}[5]); vermutlich stellt er die Verbindung $2\,Ag_3O_4$, $AgNO_3$ vor. Aus Silberchlorat entstehen Kristalle $3\,Ag_2O_3$, $AgClO_3$, welche bei längerem Waschen in $2\,Ag_3O_4$,

[1]) K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 260 (1900).
[2]) C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 117129 (1899).
[3]) W. LANG, Chem. Ind. 1904, 454.
[4]) A. MERZBACH und J. F. SMITH, Zeitschr. Elektroch. 7, 455 (1901); K. PULS, Chem. Ztg. 25, 263 (1901).
[5]) E. MULDER und J. HERINGA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1 (1895); O. SULC, Zeitschr. anorg. Ch. 12, 89, 180; 24, 305; S. TANATAR, ebenda 28, 321 (1901).

$AgClO_3$ übergehen[1]). Auch aus den Lösungen von Silberfluorid, -sulfat oder -acetat wurden analoge Stoffe erhalten. Diese Körper sind kräftige Oxydationsmittel, geben beim Erwärmen über 100° leicht Sauerstoff ab, der Körper Ag_7NO_{11} dabei z. B. $5\,O$ unter Hinterlassung von $3\,Ag_2O$ und $1\,AgNO_3$, und erleiden ähnliche Zersetzung unter dem Einfluß des Wassers zumal in der Wärme.

Sehr leicht, und bei nicht zu starker Anreicherung des Oxydationsproduktes an der Anode auch mit theoretischer Stromausbeute und mit einer über 90% zu steigernden Materialausbeute, erfolgt an Platin- oder Bleisuperoxydanoden die elektrolytische Oxydation des farblosen Cerosulfats $Ce_2(SO_4)_3$ zum gelben Cerisulfat $Ce(SO_4)_2$. Letzteres, durch ein hohes Oxydationspotential ausgezeichnetes Salz (s. o. S. 131), hat sich auch insofern als treffliches Oxydationsmittel bewährt, als es manche wichtigen Oxydationen organischer Verbindungen besonders glatt und ohne störende Nebenvorgänge auszuführen erlaubt. Da bei der Aufarbeitung des Monazitsandes auf die für die Glühstrümpfe gebrauchten Thoriumsalze große Mengen von Cersalzen abfallen, kann man die guten Eigenschaften des Cerisulfats als Oxydationsmittel ohne große Kosten auch technisch verwerten[2]). Man führt mit ihnen z. B. die Oxydation des Anthrazens zum Anthrachinon



in der Weise durch, daß man das Anthrazen in 20prozentige Schwefelsäure, welche 2% Cerisulfat enthält, unter lebhaftem Umrühren einträgt. Als Anode dient ein verbleites Gefäß, in welches, ohne daß ein Diaphragma nötig ist, die Kathode taucht. Bei $D_A = 0{,}05$ Amp/qcm und bei 70 bis 90°, zuletzt 100° und 2,8 bis 3,5 Volt wird das Anthrachinon in fast quantitativer Ausbeute und in großer Reinheit erhalten. Das Cerisulfat oxydiert das Anthrazen, und das entstehende Cerosulfat wird vom Strome mit großer Schnelligkeit in das Cerisulfat zurückverwandelt und dieses vom Anthrazen mit solcher Geschwindigkeit wieder verbraucht, daß der Elektrolyt während der Operation gar nicht die gelbe Farbe des Cerisulfats zeigt, bis deren Auftreten das Ende der Oxydation des angewandten Anthrazens ankündigt. Deshalb braucht auch hier, solange noch Anthrazen vorhanden ist, eine kathodische Reduktion des Cerisulfats nicht befürchtet zu werden. In ganz der gleichen Weise kann Naphthalin zu Naphthochinon, Phenantren zum Phenantrenchinon oxydiert werden. Das Cerisulfat spielt bei diesen Oxydationen wieder die Rolle eines Katalysators. Ohne dasselbe wird an einer Platinanode Anthrazen, auch wenn es z. B. in Aceton bei Gegenwart von Schwefelsäure gelöst ist, nur unvollkommen und unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, also bei viel höherem Anodenpotential, oxydiert[3]), als wenn das bei niederem Potential entstehende Cerisulfat den Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit an das Anthrazen überträgt.

Das Cerisulfat zersetzt sich in wässeriger Lösung langsam in Cerosulfat und Sauerstoff; es kann daher das Cerosulfat nicht bis auf die letzten Anteile zu Cerisulfat elektrolytisch oxydiert werden. In sehr viel stärkerer Weise spielt die freiwillige Sauerstoffabgabe der höheren Oxydationsstufe eine Rolle bei der elektrolytischen Oxydation der roten Kobaltosalze zu den grünen Kobaltisalzen. Die große Zersetzlichkeit der einfachen Kobaltisalze macht andererseits gerade für sie die elektrolytische Darstellung besonders vorteilhaft, weil ja bei dieser die Oxydationsprodukte sich bilden ohne gleichzeitige Entstehung reduzierter Stoffe aus den angewandten Oxydationsmitteln, also von solchen auch nicht getrennt zu werden brauchen.

---

[1]) G. Coffetti, Atti d. R. Ist. Veneto, 62, 2, 765 (1903).
[2]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 152063 (1902) nach M. Moest.
[3]) A. Fontana und F. M. Perkin, Chem. Centralbl. 1904, 2, 708.

Das Kobalti-Ion vermag, wie wir sahen, unter Sauerstoffentwicklung das Wasser zu zersetzen, und das Oxydationspotential einer verdünnten Kobalti-Kobaltosulfatlösung liegt ein wenig über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung am glatten Platin erforderlichen Potential. Deshalb kann z. B. die elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats nicht ohne Sauerstoffentwicklung vor sich gehen. Diese erfolgt hier teils aus dem ganzen Elektrolyten, also sekundär, teils primär an der Anode. Steigt in der Lösung die Konzentration der Kobalti-Ionen, so muß die sekundäre Sauerstoffentwicklung zunehmen. Daß zugleich auch die an der Anode vor sich gehende Sauerstoffentwicklung an Umfang wächst, ist wahrscheinlich, da das Platin der Anode die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats katalytisch beschleunigt und gerade an der Anode dieses Salz in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegt.

Während der Entstehung des Kobaltisulfats vermindert sich die zur Erhöhung der Kobaltisalzkonzentration verwertete Stromarbeit also dauernd, bis schließlich die Stromausbeute an Kobaltisulfat auf den Wert Null herabgeht. Unterbricht man den Strom, so verschwindet allmählich alles im Elektrolyten von ihm erzeugte Kobaltisulfat unter Sauerstoffentwicklung von selbst wieder. Der vom Strom an der Anode in einer Kobaltosulfatlösung hervorgerufene Zustand ist also ein Zwangszustand, welcher nur dadurch eintreten kann, daß er mit größerer Geschwindigkeit gebildet werden als sich selbst zerstören kann.

Alle Einflüsse, welche die Geschwindigkeit der vom Kobaltisulfat ausgeübten wasserzersetzenden Wirkung vermindern, erhöhen die an diesem Salze erreichbare Konzentration, d. h. diejenige, bei welcher Gleichheit von dessen Nachbildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit eintritt. Für die Herstellung an Kobaltisulfat reicher Lösungen ist daher Anwendung niederer Temperatur und tunlichst hoher Säurekonzentration besonders wichtig. Dadurch ist die Benutzung sehr starker Kobaltosulfatlösungen ausgeschlossen, da die Löslichkeit der Schwermetallsulfate durch Gegenwart von Schwefelsäure stark vermindert wird. Da die Herstellung der Kobaltisalze in Lösung immer nur bis zu einem gewissen Grenzwerte der Konzentration der Co''' führt, wäre es auch gar nicht zweckmäßig, eine sehr konzentrierte Kobaltolösung zu ihrer Herstellung zu verwenden, weil deren Überführung in Kobaltisalz dann eine verhältnismäßig sehr unvollkommene wäre.

Die nachträgliche Abscheidung fester Salze aus den bis zum Höchstgehalt an Kobaltisulfat elektrolytisierten Kobaltosulfatlösungen ist wegen ihrer Zersetzlichkeit untunlich. Festes Kobaltisulfat kann man bei der Elektrolyse nur dadurch erhalten, daß dieses Salz in starker Schwefelsäure schwer löslich ist und aus ihr zu kristallisieren beginnt, ehe es in der Lösung solche Konzentration erreicht, daß die Stromausbeute auf Null herabgeht. Einfache Kobaltisalze, bei denen gleiches nicht eintritt, sind in fester Form nicht abzuscheiden. Die Herstellung festen Kobaltisulfates gelingt sehr einfach, wenn man 8-*n*-Schwefelsäure als Lösungsmittel für Kobaltosulfat benutzt, damit bei 25° sättigt und solche Lösung unter allmählicher Abkühlung und dann dauernd bei 0° mit etwa 0,04 Amp/qcm an einer Platinanode elektrolysiert bis sie zu einem Brei grüner Kristallblättchen von $Co_2(SO_4)_3$, $18\,H_2O$ gesteht[2]).

Das mit einem Reinheitsgrad von etwa 90 % zu erhaltende rohe Salz kann, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Darstellung reiner Alaune des Kobalts benutzt werden.

Sehr viel beständiger als in Lösungen der einfachen Salze ist dreiwertiges Kobalt in denen seiner komplexen Salze, wie in K_3CoCy_6 oder $K_3Co(C_2O_4)_3$; die in diesen vorhandene sehr kleine Co'''-Konzentration veranlaßt, daß diese Salze nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit Wasser zersetzen. Sie sind daher

[1]) H. Marschall, Journ. Chem. Soc. 60, 760 (1891).
[2]) E. Oberer, Dissert. Zürich 1903.

mit keiner oder nur geringer anodischer Sauerstoffentwicklung elektrolytisch darstellbar und ihre Lösungen können ohne Zersetzung eingedampft werden. Namentlich für die Darstellung der Kobaltioxalate[1]) ist die Elektrolyse mit Vorteil benutzt worden. Man oxydiert starke Lösungen von Kaliumoxalat, welche mit Kobaltooxalat gesättigt sind, mit etwa 0,05 Amp/qcm an einer Platinanode und in einer Tonzelle. Dabei wird neben den $Co^{\cdots}$ auch ein Teil der oxalsauren Salze oxydiert; es scheidet sich daher der von diesen in Lösung gehaltene Anteil des Kobaltooxalats aus, während ein anderer Teil desselben in Kobaltioxalat übergeht und in Lösung bleibt. Bei vorsichtigem Eindampfen der erhaltenen grünen Lösung kristallisiert das Salz $K_3Co(C_2O_4)_3$, $3\,H_2O$ alsbald im Zustande der Reinheit aus.

β) Oxydation von Anionen.

Die nach dem Schema

$$X^{n}\ominus + m\oplus \rightarrow X^{(n-m)}\ominus$$

verlaufende isomere Umwandlung von Anionen findet lediglich Anwendung bei der Oxydation von Salzen. Damit statt solcher nicht an der Anode die gerade in den angewandten Fällen recht unbeständigen, freien Säuren entstehen, arbeitet man hier in alkalischer Lösung, kann also Eisen oder Nickel als Anodenmaterial anwenden. Der Kathodenraum ist durch ein Zementdiaphragma vom Anodenraum getrennt, und ist mit schwacher Alkalilauge zu beschicken; deren Konzentration wird hier durch die Ionenwanderung im Kathodenraum vergrößert; im Anodenraum wird sie daher (vgl. S. 66) verkleinert, wenn keine Oxydation stattfindet. Da der Eintritt einer solchen nun aber auf 2 zur Erzeugung von 1 Atom anodischen Sauerstoffs entladene OH' stets $2\,OH'$ wieder erzeugt, z. B.

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2\,MnO_4' + 2\,OH'$$

und andererseits OH' aus dem Kathodenraum einwandern, so steigt im Anodenraum die Alkalikonzentration, wenn hier Oxydationen von Anionen stattfinden. Setzen wir z. B. die Überführungszahl des OH' in KOH zu 0,75, so folgt, daß von einem Äquivalent Kali, welches auf 1 Äquivalent im Anodenraum verbrauchten Sauerstoffs frei wird, 75% der Anodenlauge und 25% der Kathodenlauge zugute kommen, wenn die Stromleitung durch das Diaphragma nur von den Ionen des Kalihydrats bewirkt würde. Da aber stets auch Anionen der im Anodenraum vorhandenen Salze im Diaphragma anwesend sind, wird in Wirklichkeit die Alkalizunahme im Kathodenraum größer, im Anodenraume kleiner sein als angegeben.

In sehr großem Maße technisch angewendet wird die elektrolytische Oxydation des Kaliummanganats zu Permanganat[2]); der weitaus größte Teil (in Deutschland und Österreich wohl die Gesamtproduktion) dieses wichtigen Salzes wird schon seit längerer Zeit von einer Anzahl Fabriken elektrolytisch dargestellt, doch sind die Einzelheiten der befolgten Arbeitsweise nicht bekannt gegeben. Der als Ausgangsmaterial dienende Braunstein wird durch Schmelzen mit Kalihydrat unter der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs in grünes Manganat verwandelt. Die alkalische Lösung dieser Schmelze wird im Anodenraum oxydiert, welcher jedenfalls durch Zementdiaphragmen vom Kathodenraume getrennt ist. Bei mäßiger Stromdichte verläuft auch dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur mit theoretischer Stromausbeute. Da aber kurz vor der Vollendung der Oxydation freier Sauerstoff auftreten muß, ist die praktisch erreichte Stromausbeute etwa 95%. Die Spannung braucht wohl 4 Volt nicht wesentlich zu

[1]) F. Kehrmann und M. Pickersgill, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2324 (1891).

[2]) Zuerst beschrieben von der Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, D. R. P. 28782 (1884).

überschreiten[1]). Durch Eintragen neuen festen Manganats kann man den Elektrolyten im Anodenraum so weit an Alkali und an Permanganat anreichern, daß letzteres, in starken Alkalilösungen sehr schwer lösliche Salz auskristallisiert[2]); natürlich kann der anodisch oxydierte Elektrolyt auch durch Eindampfen auf festes Permanganat und starke Alkalilauge verarbeitet werden. Außer der großen Einfachheit in der Ausführung der Oxydation hat die elektrolytische Permanganatdarstellung gegenüber der früher z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in die Manganatlösung im Sinne der Gleichung:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2CO_3$$

bewirkten Umwandlung den zwiefachen Vorteil, daß nicht ein Teil des zum Manganat aufgeschlossenen Mangandioxydes zurückgebildet wird, und daß kein Alkalihydrat durch Übergang in Karbonat verloren geht. Bei der Elektrolyse wird alles nicht im Permanganat verbleibende Kali teils durch die Anreicherung desselben im Kathodenraum teils in den Mutterlaugen, aus denen das Permanganat kristallisiert ist, wieder gewonnen zur Verwendung für neue Aufschlüsse.

Auch bei der Herstellung des Ferricyankaliums aus Ferrocyankalium ist die Technik von der früher gebrauchten, in der Einwirkung von Chlor auf die Lösung des letzteren Salzes bestehenden Darstellungsweise zum elektrolytischen Verfahren übergegangen. Der Vorgang:

$$2\,K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KOH$$

verläuft bei der Stromdichte $D_A = 0{,}003$ Amp/qcm in gut bewegtem Elektrolyten mit theoretischer Stromausbeute, bis die bei 20° im Sättigungszustande 0,55 Mol in 1 Liter enthaltende Lösung von Ferrocyankalium auf 0,047 Mol (1,7 %) herabgegangen ist[3]). Unter einigen Verlusten an Stromausbeute wird man aber die vollständige Oxydation des gelben Blutlaugensalzes leicht erreichen und erhält die Möglichkeit, nach beendeter Elektrolyse eine freies Kali enthaltende, von fremden Salzen freie Lösung des roten Blutlaugensalzes zur Kristallisation zu bringen.

Der glatte Verlauf dieser Oxydation ist sehr wesentlich bedingt durch die sehr komplexe Natur des Radikals $FeCy_6'''$, welches keine merklichen Mengen von Cyanionen abspaltet. Ähnliche, aber weniger komplexe Anionen, wie $MnCy_6'''$ oder $CoCy_6'''$ werden, sobald freier Sauerstoff in ihren Lösungen anodisch auftritt, zerstört, indem die mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Cyanionen unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure der anodischen Oxydation unterliegen und höhere Oxyde von Mangan oder Kobalt an der Anode ausfallen. Die elektrolytische Oxydation von K_4MnCy_6 oder K_4CoCy_6 darf jedenfalls nicht über den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung hinaus fortgesetzt werden.

γ) Oxydation von Kationen zu Anionen.

Eine besondere Art der elektrolytischen Oxydation bilden solche Vorgänge, bei welchen Kationen von niederer Wertigkeit in Säureanionen verwandelt werden: der Übergang von Manganosulfat in Übermangansäure[4]) sowie derjenige des

---

[1]) Trifft dies zu, so würde eine Pferdekraftstunde etwa 52 g Sauerstoff zur Oxydation des Permanganats liefern. Die FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & Co. wollen (D. R. P. 118232 [1900]) das Manganat durch Ozon zu Permanganat oxydieren. Da aber z. B. in den Ozonisatoren von SIEMENS & HALSKE eine Pferdestärkestunde nur 20—25 g Ozon erzeugt, dieses aber immer nur mit einem Teil, meist nur mit $^1/_3$, seiner Sauerstoffatome oxydierend wirkt, so kann das Ozonverfahren zurzeit mit der Elektrolyse bei der Permanganatdarstellung nicht in Wettbewerb treten.

[2]) SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, D. R. P. 101710 (1898).

[3]) H. VON HAYEK, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 240 (1904).

[4]) K. ELBS, Zeitschr. Elektroch. 7, 261 (1900).

Chromisulfates in Chromsäure gehören hierher. Namentlich der letztere Vorgang ist eingehend untersucht, und soll daher hier allein näher betrachtet werden. Man könnte seinen Verlauf sich im Sinne folgender Gleichungen vorstellen:

$$2\,Cr''' + 3\,SO_4'' + 3\,O + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Cr'''''' + 3\,SO_4'' + 6\,OH'$$

$$2\,Cr'''''' + 3\,SO_4'' + 16\,OH' + 16\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,CrO_4'' + 3\,SO_4'' + 16\,H^{\cdot} + 8\,H_2O\ .$$

Danach würde Cr''' zunächst zu Cr'''''' oxydiert werden; diese sehr hochwertigen Kationen aber würden alsbald vollkommen durch das Wasser hydrolytisch in das Säureradikal CrO_4'' überführt.

Es besteht nun aber die Tatsache, daß die Oxydation des reinen Chromisulfats am Platin ausbleibt[2]) und zu ihrer Durchführung der Gegenwart des Bleisuperoxydes als Katalysator bedarf; ohne solchen muß also ihre Geschwindigkeit eine verschwindend kleine sein. Dadurch würde dieser Vorgang gegenüber anderen ähnlichen eine Sonderstellung einnehmen. Deshalb formuliert man den Vorgang vielleicht einfacher durch Zusammenziehung obiger Gleichungen zu der folgenden:

$$2\,Cr''' + 3\,O + 5\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4'' + 10\,H^{\cdot}\ .$$

So betrachtet, erscheint die elektrolytische Oxydation der Chromi-Ionen zu Chromsäure nicht mehr als ein auf isomerer Umwandlung von Ionen beruhender, sondern als ein in der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes von Ionen bestehender elektrolytischer Oxydationsvorgang. Da er aber so wie so seiner Eigenart nach eine gesonderte Behandlung erfordert, sei er an dieser Stelle erörtert.

Während an Platinanoden aus reiner saurer Chromsulfatlösung nur Sauerstoff sich entwickelt, kann die Stromausbeute bei der Herstellung der Chromsäure aus solchen Lösungen bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden[1]) auf annähernd 100 % gesteigert werden. Die Wirksamkeit dieser Anoden besteht auch hier, ganz wie bei der Herstellung der Überjodsäure, in einer katalytischen Beschleunigung des Oxydationsvorganges, welche sich in einer den Ersatz der Platinanode durch Bleisuperoxyd begleitenden Potentialverminderung bekundet[2]).

Eine weitere Eigenart der elektrolytischen Chromsäurebildung erhellt aus obigen Gleichungen, welche lehren, daß bei ihr im Anodenraum freie Säure entsteht, und keine Säure verbraucht wird. Eine weitere Vermehrung erfährt die freie Schwefelsäure im Anodenraum durch die Wanderungserscheinungen und zwar auf Kosten der Säure im Kathodenraum.

Die Chromsäure findet mannigfache Anwendung als Oxydationsmittel in der organischen Chemie, besonders in sehr großem Maße in der Darstellung des für die Alizaringewinnung erforderlichen Anthrachinons aus Anthrazen. Dabei geht die Chromsäure wieder in Chromisulfat über, falls die Lösung die notwendige Menge Schwefelsäure enthält:

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O + 3\,O\ .$$

Hierbei wird also die gleiche Menge Schwefelsäure wieder verbraucht, welche bei der anodischen Bildung der Chromsäure entstanden ist, während die durch die Ionenwanderung aus dem nur Schwefelsäurelösung enthaltenden Kathodenraume hinzugekommene Menge Schwefelsäure erhalten bleibt.

Die Elektrolyse gestattet nun in sehr einfacher Weise die auf anderem Wege nicht einfach und ökonomisch durchführbare Wiederherstellung der Chromsäure aus Chromsulfat, so daß diese dann zwischen der Anode und dem zu oxydierenden Körper als Sauerstoffüberträger zirkuliert.

Die einfachste Ausführung dieses Verfahrens bestände darin, daß man die zu oxydierende Substanz in die aus Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefel-

[1]) Regelsberger, Zeitschr. Elektroch. 6, 308 (1899).

[2]) Noch nicht veröffentlichte, im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von E. Müller und M. Soller.

säure hergestellte Oxydationslösung eintrüge und letztere zugleich zwischen Bleielektroden elektrolysierte[1]). Dabei würde, wenn die zu oxydierende organische Substanz stets in gewissem Überschusse vorhanden wäre, die Chromsäure alsbald reduziert, das Chromsulfat dann an der Anode wieder oxydiert usf. Diese Vorgänge können aber nur dann glatt verlaufen, wenn die an der Anode zurückgebildete Chromsäure immer sofort durch die Reduktionsmittel im Elektrolyten verbraucht würde. Im anderen Falle verbleiben Anteile von ihr eine gewisse Zeit in der Lösung, gelangen an die Kathode und werden hier reduziert. Das bedeutet aber Stromverluste. In Wirklichkeit gestalten sich auch die Dinge in dieser Weise, da die Oxydationen mittels Chromsäure verhältnismäßig langsam verlaufen[2]).

Man muß deshalb die Chromsäure unter Anwendung von Diaphragmen in besonderen Apparaten regenerieren und in anderen zur Oxydation verwenden. LE BLANC[2]) hat dies Verfahren, nachdem ihm zusammen mit VILLEROY & BOCH in Mettlach die Herstellung genügend säurefester Diaphragmen (vgl. S. 74) gelungen war, folgendermaßen durchgebildet: Die bei ihrer Einwirkung auf organische Substanzen zu Chromisulfat reduzierte Lösung, welche zweckmäßig aus 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 in 1 Liter eingerichtet wird, gelangt zur Elektrolyse zwischen Bleielektroden. Würde sie alsbald an die Anoden geführt, während im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure sich befindet, so müßte sich infolge der Ionenwanderung die Chromlauge bei jeder neuen Regenerierung an Schwefelsäure anreichern auf Kosten von derjenigen der Kathodenabteile. Um dies zu vermeiden, benutzt man die aus den Oxydationsgefäßen kommende Chromsulfatlösung auch als Kathodenlauge und läßt sie zunächst die Kathodenabteile der Bäder durchströmen. Dabei verliert sie an freier Schwefelsäure, welche in die Anodenabteile übertritt. Fließt alsdann die Lösung in der gleichen Zeit, wie durch die Kathodenräume auch durch die Anodenabteile, so erhält sie, während sie hier oxydiert wird, auch die vorher verlorene Schwefelsäure zurück und gelangt mit dieser wieder in die Oxydationsgefäße. Auf diese Weise ist ein ganz kontinuierlicher Kreislauf möglich. Die Stromausbeute kann, da Blei als Elektrodenmaterial benutzt wird, zwischen 70 und 90 % gehalten werden. Die Spannung beläuft sich bei einer Stromdichte von über 0,03 Amp/qcm und bei 50° auf 3,5 Volt.

Ob dieses von den sehr große Alizarinmengen erzeugenden HÖCHSTER FARBWERKEN in einer mit der Wasserkraft des Lech betriebenen Anlage in Gersthofen im Großen ausgeführte Verfahren durch die scheinbar viel einfachere, von der gleichen Firma patentierte neuere Arbeitsweise mit Cerisulfat ersetzt werden kann, ist nicht bekannt geworden.

b) Polymerisation von Anionen.

Die Fähigkeit des Stromes, sauerstoffhaltige Anionen zu polymeren Anionen zu oxydieren, macht sich namentlich bei den Sauerstoffverbindungen des Schwefels bemerkbar, bei welchen die Neigung zur Polymerisation mannigfach hervortritt und z. B. durch folgende Paare von Salzen gekennzeichnet ist:

$$\left.\begin{matrix}\text{Thiosulfate} & M_2S_2O_3\\ \text{Tetrathionate} & M_2S_4O_6\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}\text{Sulfite} & M_2SO_3\\ \text{Dithionate} & M_2S_2O_6\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}\text{Sulfate} & M_2SO_4\\ \text{Persulfate} & M_2S_2O_8\end{matrix}\right\}.$$

Von diesen können rein chemisch die Thiosulfate zu Tetrathionaten durch Jod, die Sulfite zu Dithionaten durch höhere Metalloxyde oxydiert werden, und das gleiche kann elektrolytisch geschehen, während der Übergang der Sulfate zu Persulfaten bisher nur mit Hilfe der Elektrolyse gelungen ist.

---

[1]) F. DARMSTÄDTER, D. R. P. 109012 (1897).
[2]) Zeitschr. Elektroch. 7, 290 (1900). D. R. P. 103860 (1898).

Alle diese im Sinne der Gleichungen:

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + O + H_2O$$

$$2\,S_xO_y'' + O + H_2O \rightarrow S_{2x}O_{2y}'' + 2\,OH'$$

verlaufenden Vorgänge haben das Gemeinsame, daß in ursprünglich neutraler, vom Kathodenraum abgegrenzter Anodenlösung die Neutralität vollkommen erhalten bleibt, wenn der durch die Entladung der OH' erzeugte Sauerstoff vollständig durch die Oxydation verbraucht wird. Aber schon, wenn gewisse kleine Anteile desselben in der Elektrode absorbiert bleiben, wird der Elektrolyt schwachsauer durch die bei der Entladung des absorbierten Sauerstoffs zurückgelassenen $H^{\cdot}$, und sehr erheblich wird die Ansäuerung, wenn freier Sauerstoff entweicht. Läßt man aber Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich frei miteinander mischen, so wird ein ursprünglich neutraler Elektrolyt durch die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge alkalisch, weil das an der Kathode entstehende Alkali hier keine oder wenigstens keine ihm an Menge äquivalente, von der Anode kommende freie Säure vorfindet. Im übrigen aber weisen die einzelnen Vorgänge je nach der chemischen Natur der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe mannigfache Unterschiede auf.

Die elektrolytische Oxydation des Natriumthiosulfates zum Tetrathionat[1]):

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,OH'$$

ist der bei anodischer Polarisierung einer in reine Thiosulfatlösung tauchenden unangreifbaren Anode das geringste Potential erfordernde Vorgang; er verläuft mit quantitativer Stromausbeute, solange keine Einflüsse da sind, welche das Thiosulfat oder das Tetrathionat verändern. Gegen weitere Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff ist letzteres recht beständig, dagegen unterliegt es schon in schwach alkalischer Lösung einer hydrolytischen Spaltung, deren Anfangs- und wahrscheinlicher Endzustand durch die Gleichung:

$$4\,Na_2S_4O_6 + 6\,NaOH \rightarrow 5\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S_3O_6 + 3\,H_2O$$

wiedergegeben werden kann. Es wird dabei Thiosulfat zurückgebildet, und es entsteht das sehr leicht zu Sulfat oxydierbare Trithionat; in alkalischer Lösung entsteht an der Anode also aus Thiosulfat neben bzw. an Stelle von Tetrathionat Sulfat. Ist andererseits die Lösung schwach sauer, so entsteht nach

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$$

Bisulfit. Dieses wird vom Elektrolytsauerstoff leicht und zwar schon mit den bei der Thiosulfatoxydation herrschenden Anodenpotentialen von —0,47 bis —0,67 Volt zu Sulfat oxydiert:

$$HSO_3' + O \rightarrow SO_4'' + H^{\cdot} \quad .$$

Dabei kommt also zu den bei der Abscheidung von 1 O verbleibenden beiden $H^{\cdot}$ noch ein drittes, die Lösung wird stärker sauer, die Bildung von Sulfat (neben Schwefel) begünstigt sich also selbst.

Daraus folgt, daß die elektrolytische Bildung von Tetrathionat nur in ganz neutraler Lösung erfolgen kann und gegen Änderungen der Neutralität sehr empfindlich ist. Man kann den Vorgang daher nur unter Umständen verfolgen, bei denen es gänzlich ausgeschlossen ist, daß kathodisches Alkali in den Anodenraum gelangt, also z. B. durch Einschaltung zweier Diaphragmen zwischen Kathode und Anode und häufiges Neutralisieren bzw. Erneuern der zwischen den Diaphragmen befindlichen Lösung. Schwerer auszuschließen ist die Entstehung freier Säure an der Anode, da der Elektrolytsauerstoff auch trotz der katalytischen Beschleunigung durch eine platinierte Anode (vgl. S. 456) selbst bei kleiner Stromdichte nicht so schnell zur Tetrathionatbildung verbraucht wird, wie er entsteht,

[1]) J. C. THATCHER, Zeitschr. phys. Ch. 47, 641 (1904).

und daher sich in der Elektrode ansammelt, deren Potential steigernd und $H^{\cdot}$ in der Lösung lassend. Ein Zusatz von etwas Calciumkarbonat zum Elektrolyten vermindert diese Störungen.

Noch günstiger aber wirkt eine Spur Jodkalium. Da nämlich die Reaktion $J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$ sehr viel rascher als diejenige des Elektrolytsauerstoffs verläuft und bei den zur Thiosulfatoxydation erforderlichen Potentialen der Strom auch Jodionen entlädt, so halten diese, da sie unter Erzeugung von Tetrathionat immer schnell wieder zurückgebildet werden, eine überreichliche Abscheidung von Sauerstoff hintenan. Das Jodkalium wirkt hier also als Katalysator für die Tetrathionatbildung und hält das Anodenpotential niedrig. Eine $^1/_{25}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, welche durch KJ $^1/_{1600}$-normal ist, kann so bis fast zum Verschwinden des Thiosulfates oxydiert werden, ohne daß mehr als 1,5 % des Thiosulfatschwefels in Sulfat übergehen. Dazu ist aber stets eine sehr kleine Stromdichte, also langdauernde Elektrolyse erforderlich. Da aber eine konzentrierte Tetrathionatlösung schon durch die Hydroxylionen des Wassers um so schneller hydrolysiert wird, je stärker sie ist, so kann die Elektrolyse nicht zur Herstellung festen Tetrathionats sondern höchstens zur Bereitung verdünnter Lösungen dieses Salzes dienen.

Die elektrolytischen Oxydation der schwefligsauren Salze zu Dithionaten[1]) erfolgt stets gleich der entsprechenden, rein chemischen Oxydation unter gleichzeitigem Auftreten von Sulfaten, da von den beiden für das Sulfition möglichen Oxydationsvorgängen:

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4''$$

$$2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH'$$

der erstere das niedere Anodenpotential erfordert, doch gehen beide noch unter den zur Entwicklung von freiem Sauerstoff nötigen Potentialen vor sich, die Oxydation des Sulfites erfolgt also insgesamt mit theoretischer Stromausbeute, und je höher das Anodenpotential ist, ein um so größerer Anteil des Stromes liefert Dithionat. Schon in den allgemeinen theoretischen Erörterungen (S. 453) wurde gezeigt, wie man sich hier der künstlichen Steigerung des Anodenpotentials von platiniertem Platin durch Sauerstoffbeladung bedient, um die Anode zur Dithionatbildung zu befähigen; an frisch platinierter Anode wird bei $-0{,}32$ bis $-0{,}35$ Volt das Sulfit glattauf zu Sulfat oxydiert, an anodisch gut vorpolarisierter Anode, bei $-0{,}64$ bis $-0{,}78$ Volt, aber werden 47 % des Stromes zur Dithionaterzeugung verbraucht. Etwa die gleiche Stromausbeute an Dithionat kann an vorpolarisiertem glattem Platin erhalten werden; eine weitere wesentliche Steigerung aber ist noch nicht gelungen. Ein Verlust an Dithionat durch weitere Oxydation tritt nicht ein. Da sowohl das Sulfit wie das Dithionat der Reduktion nicht unterliegen, kann man die Oxydation des Sulfits ohne Diaphragma vornehmen. Im Elektrolyten entsteht dabei, in dem Maße als sich Dithionat bildet, auch freies Alkali; dieses verändert keinen der an den Vorgängen beteiligten Stoffe, und beeinflußt auch jene selbst nicht. Dagegen ist vorhandene Säure der Dithionatbildung schädlich: Bisulfite, also die Anionen HSO_3', geben unter keinen Umständen Dithionat. Deshalb hört die Dithionatbildung bei sehr hoher Stromdichte sowie beim Eintreten von anodischer Sauerstoffentwicklung in sehr verdünnten Sulfitlösungen auf; denn in beiden Fällen ist die Lösung um die Anode sauer. Das schön kristallisierende Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$, $2\,H_2O$ kann man also elektrolytisch herstellen, indem man eine neutrale oder alkalische, kalt gesättigte Lösung von Natriumsulfitlösung mit einer vorher in Natronlauge gut vorpolarisierten, platinierten Anode gegenüber beliebigen Kathoden und etwa mit $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm elektrolysiert, bis das Sulfit nahezu verschwunden ist. Da auch eine starke Ver-

[1]) A. Friedsner, Zeitschr. Elektroch. 10, 265 (1904).

minderung der Sulfitkonzentration der Dithionatbildung keinen wesentlichen Abbruch tut, wahrscheinlich weil die dadurch gegebene Steigerung des Anodenpotentials die an sich schädliche Wirkung der Konzentrationsverminderung wieder aufhebt, so verläuft die Dithionatbildung mit wenig veränderter Stromausbeute bis fast zur Erschöpfung des Sulfits. Im Elektrolyten wird nach Schluß der Elektrolyse durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffsuperoxyd der Rest des Sulfits in Sulfat verwandelt. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation kann man in reichlicher Menge die abgeschiedenen Kristalle des Dithionats von den ganz anders gestalteten und leicht verwitternden des Natriumsulfats trennen.

Die Oxydation der Schwefelsäure und ihrer Salze zur Überschwefelsäure und deren Salzen ist ausschließlich mit Hilfe der Elektrolyse möglich. Die Entstehung der Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wurde zuerst von BERTHELOT[1]) beobachtet, und F. RICHARZ[2]) ermittelte die für ihr Auftreten günstigsten Bedingungen. Die Darstellung kristallisierter Persulfate geschah zuerst durch HUGH MARSHALL[3]).

Von Wichtigkeit für die Beurteilung der elektrolytischen Entstehung zumal der freien Überschwefelsäure ist die genaue Kenntnis ihres chemischen Verhaltens, deren Klarlegung wir vor allem A. v. BAEYER und V. VILLINGER[4]) verdanken.

Von der Schwefelsäure und ihren Salzen unterscheiden sich die überschwefelsauren Verbindungen dadurch, daß sie weder von Baryum- noch von Bleisalzen gefällt werden, da die Persulfate von Baryum und Blei leicht löslich sind, und daß sie eine kräftige oxydierende Wirkung z. B. auf Ferrosalze ausüben, worauf sich ihre analytische Bestimmung gründet[5]). Aus Jodkaliumlösungen dagegen scheiden sie nur sehr langsam Jod ab.

Die Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$[6]) kann als eine vom Wasserstoffsuperoxyd sich ableitende Disulfosäure $HOSO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2OH$ betrachtet werden.

Eine wichtige Umwandlung erfährt die Überschwefelsäure durch Schwefelsäure: Übergießt man Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt, wie H. CARO[7]) gefunden hat, die Flüssigkeit die der Überschwefelsäure abgehende Eigenschaft, Anilin zu Nitrosobenzol zu oxydieren. Die in ihr jetzt vorhandene neue Säure, die Carosche Säure, wird durch Baryumkarbonat sofort zerstört, kann aber durch Monobaryumphosphat von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt werden[8]). So gelangt man zu einer, freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung der neuen Säure; in reinem Zustande ist sie ebensowenig wie die Überschwefelsäure darzustellen, aber das Verhältnis ihres Oxydationswertes zu der aus ihr zu erhaltenden Menge SO_3 ergibt für sie die Formel $H_2SO_5 = HO \cdot O \cdot SO_2OH$[9]). Die Carosche Säure ist danach eine Monosulfosäure des Wasserstoffsuperoxyds und als solche einbasisch. Außer durch ihr Verhalten gegen Anilin unterscheidet sie sich von der Überschwefelsäure dadurch, daß sie sehr rasch, diese aber nur sehr langsam, Jod aus Jodkaliumlösungen abscheidet. Dadurch können beide Säuren nebeneinander angenähert bestimmt werden.

---

[1]) Compt. rend. 86, 20, 71, 277, (1878); 90, 269, 331, (1880); 112, 1481 (1891).
[2]) Wied. Ann. 24, 183 (1885); 31, 912 (1887).
[3]) Journ. Chem. Soc. 59, 771 (1896).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 853 (1901); s. dort auch die Würdigung der Anteilnahme von M. TRAUBE an der Feststellung dieser Verhältnisse.
[5]) M. LE BLANC und M. ECKARDT, Zeitschr. Elektroch. 5, 355 (1899).
[6]) Über die Molekulargröße der Persulfate s. Chem. Ztg. 16, 838 (1892), G. BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. 12, 230 (1893), G. MOELLER, ebenda 12, 555 (1893).
[7]) Zeitschr. angew. Ch. 1898, 845.
[8]) Vgl. M. TRAUBE, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1765 (1891).
[9]) Diskussion über die Formeln H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ s. H. E. ARMSTRONG und T. M. LOWRY, Chem. News 85, 193 (1902); T. S. PRICE, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 291 (1902), Journ. Chem. Soc. 83, 543 (1903); M. MUGDAN, Zeitschr. Elektroch. 9, 719, 980 (1903).

Der Übergang der Überschwefelsäure in Carosche Säure ist eine durch starke Schwefelsäure bewirkte Hydrolyse:

$$HOSO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightarrow HO \cdot O \cdot SO_2OH + HO \cdot SO_2OH \quad .$$

Er erfolgt um so rascher, je stärker die Schwefelsäure ist, bleibt aber auch in reiner wässeriger Lösung von Überschwefelsäure nicht ganz aus, ist dort freilich so langsam, daß letztere Säure in schwefelsäurefreier Lösung als sehr beständig erscheint. In etwa 40prozentiger Schwefelsäure dagegen geht sie bei 0^0 bereits in zwei Tagen fast ganz in Carosche Säure über.

Letztere ist in verdünnter, wässeriger Lösung tagelang bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig haltbar; ein Zusatz von Schwefelsäure aber beschleunigt sehr die weitere Hydrolyse dieser Säure zu Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure: $HO \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightleftarrows HO \cdot SO_2 \cdot OH + HO \cdot OH$. Als zu einem Gleichgewicht führend muß dieser Vorgang angesehen werden, da auch aus Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd Carosche Säure entsteht.

Vom Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden sich seine Sulfosäuren dadurch, daß sie in reiner Form in wässeriger Lösung weder wie jenes sofort Titansäurelösung bräunen noch Permanganat entfärben. Sofern durch Hydrolyse aus ihnen Wasserstoffsuperoxyd entsteht, müssen auch dessen Reaktionen allmählich in den Lösungen dieser Säuren hervortreten.

Eine weitere Zersetzung endlich erfahren sowohl die Überschwefelsäure wie ihre Salze in wässeriger Lösung, nämlich in Schwefelsäure bzw. Sulfate und Sauerstoff:

$$R_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow R_2SO_4 + H_2SO_4 + O \quad .$$

Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft dieser Vorgang noch sehr langsam; Ammonium- oder Kaliumpersulfat können bei 30^0, bei raschem Arbeiten sogar bei 50^0, ohne nennenswerten Sauerstoffverlust in gesättigte, wässerige Lösungen übergeführt und aus diesen durch starke Abkühlung umkristallisiert werden. Bei höherer Temperatur aber wird die Sauerstoffentwicklung recht lebhaft. Die überschwefelsauren Verbindungen stellen also wieder einen Zwangszustand dar, welcher durch den elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, und nur dadurch eine Zeit bestehen kann, daß er — mäßige Temperatur vorausgesetzt — mit sehr großer Langsamkeit von selbst in die bei seiner Herstellung verbrauchten Stoffe, SO_4'' und O, zurückzerfällt. In fester Gestalt sind die Persulfate des Ammoniums und Kaliums beliebig lange unveränderlich, andere zerfallen auch dann allmählich, wie z. B. das Kristallwasser enthaltende Baryumpersulfat, welches im Laufe von Wochen in Sauerstoff, Baryumsulfat, Schwefelsäure und Carosche Säure sich umwandelt.

Da alle Zersetzungen der überschwefelsauren Verbindungen bei höherer Temperatur sehr beschleunigt werden, muß man bei ihrer elektrolytischen Darstellung großen Wert auf Innehaltung niederer Temperatur legen. Ferner hat sich ergeben, daß, wie es in der Natur des in diesen Verbindungen vorliegenden Zwangszustandes liegt, zu ihrer Gewinnung ein möglichst hohes Anodenpotential sehr günstig ist. Die Oxydation der Sulfations erfolgt erheblich schwerer als die Sauerstoffentwicklung und ist stets von dieser begleitet. Die Erzeugung überschwefelsaurer Verbindungen geschieht daher am besten an ganz glatter, vorher ausgeglühter Platinanode[1]) und bei hoher Stromdichte; auch mit Rücksicht auf das Anodenpotential ist die Benutzung niederer, zum mindesten unter 30^0 liegender Temperaturen[2]) von Wichtigkeit. An rauhem Platin oder am Iridium ist die Persulfatbildung gering, am Palladium und platinierten Platin bleibt sie fast völlig aus[3]). Ähnliche Wirkung hat die Gegenwart freien Alkalis an der glatten Platinanode.

[1]) F. Richarz, a. a. O.; K. Elbs und O. Schönherr, Zeitschr. Elektroch. 2, 250 (1895).
[2]) M. G. Levi, Zeitschr. Elektroch. 9, 427 (1903).
[3]) A. Bültemann, Dr. Ing.-Dissertation Dresden, 1905.

Begünstigt wird im allgemeinen die Oxydation des Sulfatanions durch Steigerung der Konzentration der zu elektrolysierenden Sulfatlösung. Dazu kommen aber noch andere Einflüsse, wie die schon oben erwähnten der Cl' oder F', (S. 457) und endlich der merkwürdige Umstand, daß die Persulfatbildung in den Lösungen der Sulfate gewisser Metalle oder Metallradikale mit oft weit besserer Stromausbeute erfolgt als unter sonst gleichen Bedingungen in Schwefelsäure[1]). Den Einfluß z. B. des Ammoniumsulfats kennzeichnen folgende Angaben:

Stromstärke 2,5 Ampere, 50 ccm Anodenlösung

$D_A = 1$ Amp/qcm			$D_A = 0{,}5$ Amp/qcm		
g H_2SO_4 in 1 Liter		Stromausbeute	g H_2SO_4 in 1 Liter	Stromausbeute, wenn die SO_4'' zugegen sind	
an NH_4 gebunden	frei			in $(NH_4)_2SO_4$	in H_2SO_4
—	494	45,0 %	80	11,1 %	0,0 %
83	411	62,0 %	160	37,2 %	0,5 %
165	329	69,5 %	240	59,1 %	1,0 %
247	247	75,1 %	320	73,8 %	4,4 %
329	165	73,8 %	400	82,2 %	15,3 %
etwa 400	83	85,0 %			

Ähnlich starken Einfluß wie NH_4' hat auch K', Ni'' und vielleicht Al''', während die Stromausbeute an Persulfat in den Sulfatlösungen von Mg'' gar nicht, von Na' nur wenig höher liegt als in freier Schwefelsäure. Worauf diese Einflüsse beruhen ist zurzeit noch unerforscht.

An der Kathode werden die überschwefelsauren Verbindungen leicht reduziert; man stellt sie daher meist unter Benutzung eines Diaphragmas dar; in annähernd neutral gehaltener Sulfatlösung kann man sich erfolgreich auch des Chromatzusatz zur Verhütung der Reduktion bedienen[2]).

Die freie Überschwefelsäure entsteht in etwas reichlicherer Menge erst in mäßig starker Schwefelsäure; eine erhebliche Steigerung der Stromdichte kann sie auch in schwächerer Säure hervorrufen. Folgende Angaben[3]) belegen dies:

Spez. Gewicht der Schwefelsäure bei gew. Temperatur	g H_2SO_4 in 1 Liter	Zur Bildung von Überschwefelsäure verwendeter Stromanteil		
		$D_A = 0{,}05$ Amp/qcm	0,5 Amp/qcm	1,0 Amp/qcm
1,15	239	—	—	7,0 %
1,20	328	—	4,4 %	20,9 %
1,25	418	—	29,3 %	43,5 %
1,30	510	1,8 %	47,2 %	51,6 %
1,35	605	3,9 %	60,5 %	71,3 %
1,40	702	23,0 %	67,7 %	75,6 %
1,45	798	32,9 %	73,1 %	78,4 %
1,50	896	52,0 %	74,5 %	71,8 %
1,55	996	59,6 %	66,7 %	65,3 %
1,60	1096	60,1 %	63,8 %	50,8 %
1,65	1202	55,8 %	52,0 %	—
1,70	1312	40,0 %	—	—

[1]) K. Elbs und O. Schönherr, Zeitschr. Elektroch. 2, 247 (1895).
[2]) E. Müller und O. Friedberger, Zeitschr. Elektroch. 8, 230 (1902).
[3]) K. Elbs und O. Schönherr, Zeitschr. Elektroch. 1, 419 (1895).

Mit steigender Konzentration der Schwefelsäure erlangt, wie man sieht, die Stromausbeute an Überschwefelsäure einen Höchstwert. Dies beruht wohl darauf, daß in konzentrierterer Schwefelsäure die Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure mit immer größerer Geschwindigkeit, also zu einem immer größeren Teil schon während der Elektrolyse stattfindet. Die Carosche Säure aber zerfällt ihrerseits bei Gegenwart starker Schwefelsäure langsam unter Bildung von H_2O_2, welches als regelmäßiger Begleiter der Bildung von Überschwefelsäure auftritt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 60% übersteigt[1]). Dieser Körper wird aber an der Anode vom Strom zerstört unter Entwicklung von doppelt so viel Sauerstoff als der Stromstärke entspricht (S. 191). Deshalb muß die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff in der Lösung wieder abnehmen, wenn während der Elektrolyse Carosche Säure reichlicher entsteht. Da unmittelbar an der Anode während des Stromdurchganges die Konzentration sowohl der Schwefelsäure wie der Überschwefelsäure bei hoher Stromdichte besonders groß ist, so ergibt es sich als notwendig, daß bei gesteigerter Stromdichte der Höchstwert der Ausbeute bei immer niederem H_2SO_4-Gehalt des Elektrolyten erreicht wird.

Die zeitliche Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure während und nach der Elektrolyse zeigt die folgende Übersicht[2]):

Konzentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Von dem aktiven O der Lösung sind vorhanden nach Stunden	als H_2SO_5	als $H_2S_2O_8$
55%	1/2 Stunde	0	77,34%	22,66%
		12	90,62%	9,38%
40%	1 Stunde	0	17,37%	82,63%
		12	83,81%	16,19%
20%	1 Stunde	0	15,94%	84,06%
		12	23,08%	76,92%

Man gelangt also auch durch Elektrolyse von starker Schwefelsäure zur Caroschen Säure, zumal, wenn man die elektrolysierte Säure einige Zeit sich selbst überläßt[3]). Doch dürfte hierbei die Carosche Säure stets ein Umwandlungsprodukt primär entstandener Überschwefelsäure sein.

Da mit der Entstehung der Caroschen Säure Rückbildung von Schwefelsäure und Verluste an Stromausbeute zusammenhängen, so folgt, daß je weiter die Überschwefelsäure sich anreichert, je schneller sie also in Carosche Säure übergeht, um so geringer die Stromausbeute werden muß, und eine gegebene Lösung von Schwefelsäure nur unvollkommen in eine solche von reiner Überschwefelsäure verwandelt werden kann. Auch für eine möglichst weitgehende Überführung in Überschwefelsäure wird eine mittlere Konzentration derselben besonders günstig sein. So fanden Elbs und Schönherr[4]), daß bei der Elektrolyse einer 0° kalten anfangs 400 g H_2SO_4 in 1 Liter enthaltenden Anodenlösung die Stromausbeute auf 3% zurückgegangen war, als 510 g $H_2S_2O_8$ und 129 g H_2SO_4 in 1 Liter der Anodenlösung vorhanden waren, während in einer Säure von anfangs 808 g H_2SO_4 in 1 Liter bei $D_A = 1{,}0$ Amp/qcm ein Gehalt von 206 g $H_2S_2O_8$ im Liter nicht überschritten wird. Im Gegenteil, bei weiter fortgesetzter Elektrolyse nimmt der aktive Sauerstoff der Lösung wieder ab, weil durch die Ionenwanderungen die Konzentration der Schwefelsäure im Anodenraume dauernd steigt. Um von Schwefelsäure freie Überschwefelsäure zu erhalten, verreibt man eine

[1]) Berthelot und Richarz a. a. O.
[2]) A. v. Baeyer, und V. Villinger a. a. O.
[3]) Vgl. D. R. P. 110249 (1898) der Badischen Anilin- und Sodafabrik.
[4]) A. a. O. 2, 245 und 1, 471.

Lösung, wie sie bei der ersteren Elektrolyse erhalten wird, bei 0° mit Baryumkarbonat, wobei alle Schwefelsäure gefällt wird und kein Baryum in Lösung geht. Unzweifelhaft enthält solche Lösung auch etwas Carosche Säure; um tunlichst reine Überschwefelsäure zu erhalten, setzt man eine Lösung von Baryumpersulfat mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure um.

Wesentlich leichter und einfacher gestaltet sich, wie schon gesagt, die elektrolytische Darstellung überschwefelsaurer Salze. Die Stromausbeute an diesen steigt stets mit der Konzentration der Sulfate an, hat also für gesättigte Lösungen ihren Höchstwert. Da das Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur in besonders hoch konzentrierter Lösung erhalten wird, und auch dieses Salz die Persulfatbildung sehr begünstigt, und andererseits das Ammoniumpersulfat auch gut kristallisiert, so stellt man mit Vorliebe dieses Salz der Überschwefelsäure her[1]). Dazu bedient man sich einer bei etwa 18° gesättigter Lösung von sehr reinem $(NH_4)_2SO_4$, welche man in einer Tonzelle an einem glatten Platindraht elektrolysiert, während im Kathodenraum als Elektrolyt Schwefelsäure von etwa 500 g H_2SO_4 in 1 Liter und als Kathode eine die Anodenzelle umgebende, die Zelle auf 15 bis 20° haltende Kühlschlange aus Bleirohr vorhanden sind. Im Anodenraum kristallisiert Ammoniumpersulfat aus und wird von Zeit zu Zeit entfernt, während zugleich die Lösung immer wieder durch Eintragen von Ammoniumsulfat damit gesättigt wird. So wird ein durch etwa 5% Sulfat verunreinigtes Persulfat mit einer Stromausbeute von mehr als 70% erhalten. Mit etwa gleicher Stromausbeute, aber unter sehr erheblicher Spannungsersparnis stellt man das Salz zwischen einem glatten Platinblech als Anode und Platindrahtgittern als Kathoden mit $D_A = 0{,}5$ Amp/qcm dar, indem man ohne Diaphragma arbeitet und durch Chromatzusatz die Reduktion vermeidet. Hierbei entsteht in dem Maße, als der Vorgang $2\,SO_4'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_8'' + 2\,OH'$ fortschreitet, freies Ammoniak. Dies wird aber vom Strome alsbald zu Stickstoff oxydiert. Um die hierdurch veranlaßten Ausbeuteverluste an Persulfat zu vermeiden, muß man den Elektrolyten von Zeit zu Zeit ansäuern, und dabei eine zu große, die einer 1,0-normalen Säure überschreitende Säurekonzentration vermeiden, da sie die Wirkung des Chromats beeinträchtigen würde.

Auch das Kaliumpersulfat ist viel schwerer löslich als das Kaliumsulfat, und scheidet sich aus starken Lösungen dieses Salzes so vollständig ab, daß die darin verbleibende Persulfatmenge bei sehr hoher kathodischer Stromdichte nur ganz unbedeutende Stromverluste durch Reduktion veranlaßt. Da Kaliumbisulfat viel leichter löslich ist als das neutrale Sulfat und auch die bei diesem erforderliche häufige Ansäuerung unnötig macht, stellt man das Kaliumpersulfat zweckmäßig durch Elektrolyse einer gesättigten Bisulfatlösung ohne Diaphragma dar und erhält es dann bei $D_A = 0{,}5$ Amp/qcm mit einer mittleren Stromausbeute von 35%[2]). Sehr wesentlich gesteigert werden kann dieser Betrag noch durch Zusatz von Flußsäure[3]) zum Elektrolyten, wobei darauf zu achten ist, daß die Anode ideal glatt bleibt und sich nicht mit einer Persulfatkruste umkleidet, welche die Einwirkung der Fluorionen auf das Anodenpotential stört.

Noch stärker ist die Wirkung der Flußsäure auf die Entstehung von Natriumpersulfat, welches in 1- bis 2-n-saurer gesättigter Natriumsulfatlösung nur mit einer Stromausbeute von 10%, auf Zusatz von Flußsäure aber von 40 bis 50% bei $D_A = 0{,}2$ Amp/qcm und 15 bis 17° erzeugt wird. Das Natriumpersulfat ist aber viel leichter löslich als Natriumsulfat, und dieser Umstand steht bisher seiner unmittelbaren, elektrolytischen Gewinnung in fester Form im Wege. Auch Rubidium- und Cäsiumpersulfat sind unmittelbar durch Elektrolyse gewonnen worden[4]).

[1]) K. Elbs, Journ. prakt. Ch. 48, 185 (1893); E. Müller und O. Friedberger a. a. O.
[2]) E. Müller und O. Friedberger a. a. O.
[3]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 10, 776 (1902).
[4]) A. R. Foster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 934. (1899).

Baryumpersulfat erhält man durch doppelte Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit Baryumhydrat in Kristallen von der Zusammensetzung BaS_2O_8, $4H_2O$.

Die Persulfate werden in beträchtlichen Mengen technisch dargestellt, da sie kräftige Oxydationsmittel sind und manche eigenartigen Wirkungen hervorrufen. Charakteristisch hierfür ist unter anderem ihre Fähigkeit, substituierte Phenole in Dioxybenzole zu verwandeln[1]), z. B. o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon, oder Alizarin in Purpurin. Auch in der Photographie finden Persulfate zur Verbesserung zu stark entwickelter Platten Verwendung, und die Eigenschaft der Persulfate, Cerosulfat in Cerisulfat zu verwandeln[2]) oder aus Lösungen von Mangan- oder Kobaltsalzen die Superoxyde zu fällen[3]), kann zur Bestimmung Abscheidung dieser Elemente, z. B. zur Ausfällung des Kobalts aus Nickellösungen, mit gutem Erfolge dienen.

Ganz ähnlich wie die Überschwefelsäure und ihre Salze einem vom Strome erzeugten Zwangszustande entsprechen, ist es auch mit den überkohlensauren Salzen. Diese interessanten, der Formel $R_2C_2O_6$ entsprechend zusammengesetzten Körper sind zuerst von E. J. CONSTAM und A. v. HANSEN[4]) dargestellt worden. Bisher konnte nur das Kaliumperkarbonat in fester Gestalt gewonnen werden. Für seine elektrolytische Darstellung kommt vor allem seine Eigenschaft in Betracht, daß es im Wasser sehr leicht in Sauerstoff und Bikarbonat zerfällt; $K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3 + O$. Schon beim Übergießen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur braust es auf unter Sauerstoffentwicklung.

Es können deshalb bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0^0 bei der Elektrolyse von Karbonatlösungen in diesen nur verhältnismäßig kleine Mengen an aktivem Sauerstoff hergestellt werden. Die Stromausbeute, mit welcher die Oxydation erfolgt, ist bei 0^0 und hoher Stromdichte in 2-n-K_2CO_3-Lösung schon über 30 %, sie geht aber bald zurück, wenn bei Ausschluß der Reduktion durch Chromatzusatz das Perkarbonat die Konzentration erreicht, bei welcher es ebenso schnell erzeugt wird, wie es wieder zerfällt. Bei der Perkarbonatbildung entsteht wieder freies Alkali, wenn sie in einer Karbonatlösung ohne Diaphragma erfolgt. Anwesende Hydroxylionen aber erniedrigen das Anodenpotential und vermindern dadurch die Ausbeute, da die Erzielung des im Perkarbonat vorliegenden Zwangszustandes ein möglichst hohes Anodenpotential erfordert. Die Erfahrung hat ferner gelehrt[5]), daß die Perkarbonatbildung in Bikarbonatlösung schwächer ist als in Karbonatlösungen, vielleicht weil es wesentlich die CO_3'' sind, welche zu Perkarbonat oxydiert werden.

Um diese Verbindung herzustellen, elektrolysiert man daher nur reine Karbonatlösungen, und benutzt, um die zu oxydierenden CO_3'' in möglichst hoher Konzentration anwenden zu können, das sehr leicht lösliche Kaliumkarbonat. Elektrolysiert man eine gesättigte Lösung dieses Salzes bei etwa -10^0 an einem spiralig um die den Kathodenraum abschließende Tonzelle gewundenen glatten Platindraht, so gelangt das vom Strom erzeugte Perkarbonat sehr bald in eine zur Sättigung der Lösung ausreichende Konzentration und fällt dann als weißes Kristallmehl aus, ohne daß erhebliche Sauerstoffentwicklung aus der gelöst bleibenden Masse erfolgt. Während der Oxydation, welche unter den genannten Bedingungen mit etwa 75 % Stromausbeute durchgeführt werden kann, erhält die Lösung einen Gehalt an Bikarbonat und verarmt an Karbonat. Um dauernd

[1]) K. ELBS, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 195.

[2]) Vgl. G. v. KNORRE, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 717.

[3]) Vgl. A. COEHN und E. SALOMON, D. R. P. 110615 (1899). Über die Benutzung von Persulfaten zur analytischen Manganabscheidung und ähnlichem s. G. v. KNORRE, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1924 (1900); Zeitschr. angew. Ch. 1901, 1149; 1903, 905; P. JANNASCH, Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse (1904) S. 178 u. f.; M. DITTRICH und C. HASSEL, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3266 (1902); 36, 284 u. 1423 (1903).

[4]) Zeitschr. Elektroch. 3, 137 (1896) und 3, 445 (1897).

[5]) F. SALZER, Zeitschr. Elektroch. 8, 900 (1902).

mit befriedigender Ausbeute größere Mengen Perkarbonat zu erzeugen, läßt man langsam frische Karbonatlösung von unten in den Anodenraum treten und die elektrolysierte, das Perkarbonat aufgeschwemmt enthaltende Lösung durch einen Überlauf auf eine Nutsche fließen. Das so gewonnene, ganz schwach himmelblau erscheinende Salz ist stets karbonathaltig und zeigt 87 bis 93 % Perkarbonat; rasch und gründlich getrocknet, besitzt es eine beträchtliche Beständigkeit. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, hat aber bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so daß die zeitweise aufgenommene technische Darstellung jetzt wieder aufgegeben ist.

c) Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode.

α) Die Elektrolyse des Kaliumacetats.

H. KOLBE[1]) hat im Jahre 1849 die wichtige Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse einer starken Lösung von Kaliumacetat an einer Platinanode in reichlicher Menge Äthan neben Kohlendioxyd entsteht. Man kann diesen Vorgang zurzeit am zweckmäßigsten deuten, wenn man annimmt, daß der Strom an einer Anode, welche in Acetatlösung taucht, die Anionen der Essigsäure zu entladen vermag, und daß diese im entladenen Zustande alsbald in Äthan und Kohlensäure zerfallen:

(1) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2 \quad .$$

KOLBE zeigte auch, daß dieser Vorgang einerseits nicht auf Acetate beschränkt ist, sondern auch bei der Elektrolyse der Salze homologer Fettsäuren analog verläuft, und daß er andererseits stets von Nebenvorgängen begleitet ist, welche zur Entstehung von Estern bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Auch diese lassen sich unter der Annahme einer primären Entladung z. B. von Acetionen deuten, welche sich dann im Sinne der Gleichungen:

(2) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2CH_3 + CO_2$$

bzw.

(3) $$2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2H + CO_2 + CH_2 :$$

(3a) $$2\,CH_2 : \rightarrow CH_2 : CH_2$$

umwandeln.

Bei der Elektrolyse des Kaliumacetats, auf welche wir, da sie besonders eingehend untersucht ist, zunächst die Betrachtungen beschränken wollen, lenken die Nebenvorgänge (2) und besonders (3) freilich nur einen verschwindenden Teil des Stromes auf sich und dürfen vernachlässigt werden[2]).

Die Beobachtungen lehren nun ferner, daß Vorgang (1) seinem Umfange nach niemals der Strommenge voll entspricht, also nie ein dem gleichzeitig an der Kathode entwickelten Wasserstoff gleiches Volumen Äthan liefert. Dagegen beträgt das Volumen der an der Anode entwickelten Kohlensäure stets mehr als nach Gleichung (1) zu erwarten ist, also mehr als das Doppelte des Äthans. Schon KOLBE schloß daraus, daß die Äthanbildung von einem anderen, kein Äthan erzeugenden Oxydationsvorgange begleitet ist. Dessen Natur haben erst H. HOFER und M. MOEST[3]) aufgeklärt, indem sie feststellten, daß dieser Oxydationsvorgang zur Bildung von Methylalkohol führt. Da er an Umfang gewinnt, wenn die OH'-Konzentration an der Anode zunimmt, wird er zweckmäßig durch die Gleichung

(4) $$CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$$

ausgedrückt.

---

[1]) Lieb. Ann. 69, 279 (1849); H. KOLBE und KEMPF, Journ. prakt. Ch. 4, 46 (1871).
[2]) J. PETERSEN, Zeitschr. phys. Ch. 33, 109 (1900).
[3]) Lieb. Ann. 323, 284 (1902).

Endlich kann natürlich auch, wenn einerseits nach der Entladung zwei Acetylradikale, andererseits Acetyl und Hydroxyl miteinander reagieren, außerdem auch hier Hydroxyl mit Hydroxyl in Wechselwirkung treten und freien Sauerstoff liefern:

(5) $$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O \quad .$$

Dieser Sauerstoff entweicht teils als Gas und begleitet in ganz geringer Menge stets das Äthan, teils auch vermag er bei Vorwiegen von Vorgang (4) kleine Teile des Methylalkohols zu Formaldehyd, bzw. diesen zu Kohlenoxyd zu oxydieren:

(6) $$CH_3OH + O \rightarrow CH_2O + H_2O$$

(7) $$CH_2O + O \rightarrow CO + H_2O \quad .$$

Die Produkte der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Acetaten sind also sehr mannigfaltig. Im wesentlichen wird man drei Vorgänge zu unterscheiden haben: Äthanbildung, Methylalkoholbildung, Sauerstoffabscheidung. Führt man die Elektrolyse ohne Diaphragma mit anfangs neutraler Acetatlösung durch, so nimmt der Elektrolyt einen Gehalt an kohlensauren Salzen an, weil Vorgang (1) an der Anode keine Wasserstoffionen hinterläßt aber $2\,CO_2$ erzeugt, während an der Kathode $2\,KOH$ entstehen. Da stets etwas Kohlensäure mit den Anodengasen entweicht, entsteht im Elektrolyten $KHCO_3$ neben K_2CO_3. Sobald letzteres sich aber etwas stärker anreichert, befördert es die Aufnahme der Kohlensäure durch den Elektrolyten, indem es in Bikarbonat überzugehen neigt. Es reichert sich also wesentlich Bikarbonat im Elektrolyten an, wenn an der Anode Acetat nach Vorgang (1) Äthan liefert. Vorgang (5) hinterläßt $2\,H'$, d. h. 2 Äquivalente freie Essigsäure an der Anode, während $2\,KOH$ an der Kathode entstehen, ändert also nichts an dem Salzgehalt des Elektrolyten, während Vorgang (2) in diesem wiederum Bikarbonat erzeugt, nur langsamer als es bei Vorgang (1) geschieht. Arbeitet man dagegen mit Diaphragma, so läßt Vorgang (1) die Anodenlösung neutral, und nur in dem Maße als OH' vom Kathodenraum eindringt, entsteht Bikarbonat; Vorgang (4) und noch mehr Vorgang (5) dagegen geben freie Essigsäure im Anodenraume, während diese bei Benutzung einer angesäuerten Anodenlösung hier durch Auswandern von H' verschwindet, wenn lediglich Vorgang (1) stattfindet.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß an glatten Platinanoden und in neutraler oder schwach saurer Acetatlösung die Äthanbildung die anderen Vorgänge überwiegt, und daß die Stromausbeute für diesen Vorgang um so besser ist, je höher die Stromdichte und die Acetatkonzentration im Elektrolyten und je niedriger die Temperatur ist. Sie erreicht dabei höchstens 90 % des theoretischen Wertes, vermindert sich aber bei mäßigen Änderungen dieser Faktoren nur langsam, während die Methylalkoholbildung an Umfang gewinnt; namentlich bei stark verminderter Stromdichte überwiegt diese. In sehr starker Verdünnung des Acetats oder bei Temperaturen nahe an 100° tritt sehr schnell die Sauerstoffentwicklung an Stelle der anderen Vorgänge. Die folgende Übersicht[1]) zeigt dies genauer; unter „Differenz" ist darin die weder zur Äthanbildung noch zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte, also wesentlich die auf Vorgang (4), daneben auch auf (6) und (7) entfallende Stromarbeit angegeben. Da die letzteren ihr Material, den Methylalkohol, erst durch Vorgang (4) empfangen, kann angenähert diese „Differenz" auch als Maß der Methylalkoholbildung gelten.

Bestimmend für die Äthanbildung ist es ferner, daß an der Anode keine erheblichere OH'-Konzentration herrscht. Daher schließt schon eine geringe Menge freien Alkalis im Elektrolyten, wenn dieser bei etwa 40 % $KC_2H_3O_2$ z. B. 0,6-normal-alkalisch ist, für $D_A = 0{,}18$ Amp/qcm, die Äthanbildung völlig aus, und je kleiner die Stromdichte ist, um so geringere Alkalität ist hierfür erforderlich.

[1]) Nach Versuchen von T. S. MURRAY, Journ. Chem. Soc. 61, 10 (1892).

Stromstärke 1,5 Ampere auf 6 qcm große Anode, 11—12°				20 % $KC_2H_3O_2$, Anode 6 qcm				20 % $KC_2H_3O_2$, 1,5 Amp., Anode 6 qcm			
	Anodische Stromarbeit für				Anodische Stromarbeit für				Anodische Stromarbeit für		
% $KC_2H_3O_2$	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz	Stromstärke in Amp.	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz	Temperatur	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
60	79,6	0,6	19,8	5,2	81,0	1,7	17,3	0°	83,0	1,0	16,0
27,67	75,9	2,4	21,7	1,3	74,0	1,9	24,1	17°	80,5	1,1	18,4
11,77	73,5	2,4	24,1	0,60	69,0	1,4	29,6	50°	69,5	1,4	29,1
3,58	60,5	4,4	35,1	0,27	63,0	1,4	35,6	65°	57,5	2,8	39,7
1,84	50,8	7,7	41,5	0,11	51,0	2,2	46,8	80°	40,3	12,2	47,5
0,97	26,4	29,7	43,9	0,045	25,6	2,9	71,5	95°	12,4	77,6	10,0
0,50	0,28	96,4	3,4								

Ist die Alkalität so hoch, daß die Äthanbildung ausbleibt, so findet Vorgang (4) neben dem dann schon in reichlichem Maße verlaufenden Vorgang (5) statt[1]), welcher bei starker Alkalität der Lösung (z. B. gleiche Moleküle $KC_2H_3O_2$ und KOH) der ausschließliche wird[2]). Durch geeignete Bemessung des Verhältnisses der $C_2H_3O_2'$ und OH' im Elektrolyten ist es aber möglich, die Methylalkoholbildung in den Vordergrund zu stellen, ohne daß sehr erhebliche Strommengen zur Sauerstoffentwicklung verloren gingen. Man erreicht dies nach HOFER und MOEST am besten durch Zugabe von Kaliumkarbonat bzw. Kaliumbikarbonat zur Kalium acetatlösung. Ist z. B. das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ im Elektrolyten etwa 1 : 0,5 bis 1 : 1, so werden mehr als 90 % des Stromes bei $D_A = 0{,}25$ Amp/qcm und bei 25° auf Vorgang (4) hingelenkt, während bei stärkerem Überwiegen des Acetats die Äthanbildung[3]), bei Überwiegen des $KHCO_3$ die Sauerstoffentwicklung reichlicher wird. Da in starker Acetatlösung nicht genügend Bikarbonat löslich ist, um dieses Verhältnis zu geben, so fügt man hier auch Karbonat der Lösung hinzu, z. B. einer 220 g $KC_2H_3O_2$ in 1 Liter enthaltenden Lösung 42 g K_2CO_3 und 35 g $KHCO_3$, um mit einer Stromausbeute von etwa 93 % in größerem Maße Methylalkohol zu erzielen. Teile desselben gehen dabei freilich durch Bildung von Formaldehyd und Kohlenoxyd wieder verloren; immerhin kann man, wenn man obiger Lösung etwa 80 % der nach Gleichung (4) zum völligen Umsatz des Kaliumacetats erforderlichen Strommenge zuführt, sehr reinen Methylalkohol in einer 72 % der Strommenge entsprechenden Menge gewinnen.

Da durch die Elektrolyse des Kaliumacetats ohne Diaphragma das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ in der Lösung dauernd kleiner wird, liefert sie bei länger andauerndem Stromdurchgange mit der Zeit immer weniger Äthan und immer mehr Methylalkohol. Diese Verschiebungen sind offenbar vor allem bestimmt durch die Stromkonzentration (S. 317).

Will man dauernd mit reichlicher Ausbeute Äthan gewinnen, so muß man durch öfteres Zutropfenlassen von Essigsäure eine zu große Anreicherung des Bikarbonats verhindern.

---

[1]) F. FOERSTER und A. PIGUET, Zeitschr. Elektroch. 10, 729 u. 924 (1904).

[2]) BOURGOIN, Compt. rend. 65. 998 (1867), Ann. Chim. Phys. [4], 14, 174 (1868).

[3]) Da in wässeriger Lösung von $KHCO_3$ das hydrolytische Gleichgewicht:

$$HCO_3' + OH' \rightleftarrows CO_3'' + H_2O$$

besteht, enthält diese Lösung im Verhältnis um so mehr OH', je verdünnter sie ist. Je kleiner die Konzentration von $KC_2H_3O_2$ ist, um so größer kann auch das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ werden, ohne daß die Äthanbildung vorwiegt.

Außer durch die Zusammensetzung des Elektrolyten ist das Eintreten oder Ausbleiben der einzelnen Anodenvorgänge bei der Acetatelektrolyse durch das Anodenmaterial zu beeinflussen[1]). Nur wenn dieses aus glattem Platin oder Iridium besteht, tritt Äthanbildung in überwiegendem Maße ein, während an Palladium und Eisen die Entwicklung freien Sauerstoffs stark überwiegt und Äthanbildung völlig ausbleibt. Das letztere ist auch an frisch platiniertem Platin der Fall, wogegen hier die nicht zum Äthan führenden Oxydationswirkungen viel stärker hervortreten als an Palladium und Eisen. An vorher anodisch polarisiertem platiniertem Platin tritt dagegen die Sauerstoffentwicklung völlig zurück, und es macht sich wiederum geringe Äthanbildung bemerklich; der Hauptteil des Stromes aber führt jetzt zur Oxydation des Acetats zu Methylalkohol. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung des Äthans das höhere, diejenige des Methylalkohols das niedrigere Anodenpotential verlangt. Aber auch dieses liegt noch über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potential; denn, wenn dieses durch die Sauerstoffentwicklung nur sehr wenig ansteigt, wie am Eisen, so herrscht diese auch bei der Elektrolyse neutraler Kaliumacetatlösung vor; je stärker und schneller die Sauerstoffentwicklung aber das Anodenpotential emportreibt, um so eher langt dieses zur Äthanbildung aus. Da schon eine sehr kleine Sauerstoffentwicklung das Potential glatten Platins oder Iridiums sehr stark erhöht, so sind diese besonders zur Durchführung von Vorgang (1) befähigt. Im Sinne der oben gegebenen Formeln wird man diese Einflüsse des Anodenpotentials dahin zum Ausdruck bringen, daß die $C_2H_3O_2'$ viel schwerer entladbar sind als die OH'.

Daraus folgt, daß je höher das Anodenpotential und je mehr $C_2H_3O_2'$ gegenüber OH' an der Anode vorhanden sind, um so mehr die Äthanbildung in den Vordergrund treten muß. Steigerung der Stromdichte und Erniedrigung der Temperatur erhöht das Anodenpotential am Platin und deshalb sind diese Bedingungen der Äthanbildung günstig, andererseits wird bei steigender Temperatur die OH'-Konzentration des Wassers größer und dadurch ganz wie durch Verminderung des Acetatgehaltes der Lösung zunächst die Bildung des Methylalkohols, schließlich die Sauerstoffentwicklung befördert. Ganz das gleiche muß geschehen, wenn man durch ganz schwaches Alkali im Elektrolyten das Verhältnis $C_2H_3O_2' : OH'$ an der Anode zugunsten der OH' verschiebt. Hiernach können alle vorerwähnten Einzelheiten der Acetatelektrolyse leicht übersehen werden. Auch die interessante Tatsache, daß ähnlich wie durch Bikarbonat durch Anwesenheit von allerdings reichlichen Mengen von Natriumperchlorat oder Natriumsulfat in einer Natriumacetatlösung die Bildung des Methylalkohols zu ungunsten der Äthanbildung befördert wird[2]), kann vielleicht im folgenden ihre Deutung finden: Weil die Anionen dieser Salze neben denen des Acetats vom Strome an die Anode überführt werden, muß die an dieser herrschende Konzentration der $C_2H_3O_2'$ geringer sein, als in Abwesenheit der fremden Anionen: es wird also das Entladungsverhältnis $OH' : C_2H_3O_2'$ erhöht, wie es für das Vorwiegen der Methylalkoholbildung notwendig ist. Dann hätten hier Perchlorat oder Sulfat eine ähnliche Wirkung wie die Leitsalze beim Luckowschen Verfahren der Gewinnung von Bleiweiß usf. (S. 295).

Die für diese Theorie gemachte Annahme, daß es lediglich die Anionen des Acetats sind, welche zur Entstehung von Äthan bzw. Methylalkohol führen, wird durch die Tatsache gestützt, daß Essigsäure in schwefelsaurer Lösung vom Elektrolytsauerstoff fast gar nicht beeinflußt wird[3]). Da Essigsäure nur schwach, Schwefelsäure aber stark dissoziiert ist, enthält solche Lösung nur äußerst kleine Mengen von den für die Oxydationsvorgänge geeigneten $C_2H_3O_2'$.

---

[1]) F. Foerster und A. Piguet a. a. O.
[2]) H. Hofer und M. Moest a. a. O.
[3]) T. S. Murray, a. a. O.

β) Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure.

Das niedere Homologon der Essigsäure, die Ameisensäure, wird in alkalischer, neutraler und saurer Lösung vom Strome ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, deren Menge, wenn keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, dem Volumen nach gleich ist dem kathodischen Wasserstoff[1]). Zu diesem Ergebnis gelangt man, ob man für die Lösungen der ameisensauren Salze den Vorgang im Sinne der Gleichungen:

(8) $$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow 2\,H + 2\,CO_2 \qquad 2\,H + O \rightarrow H_2O$$ analog Gl. (1)

oder

(9) $$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow HCO_2H + CO_2$$ analog Gl. (2)

oder

(10) $$HCO_2' + O\overset{\cdot}{H}' + 2\oplus \rightarrow H_2O + CO_2$$ analog Gl. (4)

oder für die Lösung in Schwefelsäure nach

(11) $$HCO_2H + O \rightarrow H_2O + CO_2$$

verlaufend annimmt. Über den Mechanismus des Vorganges kann man hiernach keine sichere Auskunft geben.

Von dem Verhalten der Essigsäure an der Anode unterscheidet sich also die Ameisensäure dadurch, daß sie, die als Reduktionsmittel ja bekannt ist, auch im undissoziierten Zustande oxydiert wird, freilich schwerer als in Gestalt ihrer Salze, und daß diese auch in stark alkalischer Lösung leicht oxydiert werden. Aber auch hier erfolgt die Oxydation am glatten Platin, also bei höherem Anodenpotential leichter als z. B. am Eisen[2]).

Der Verlauf der Elektrolyse der Alkalisalze höherer Homologen der Essigsäure ist bisher fast ausschließlich unter solchen Bedingungen untersucht worden, welche dort der Äthanbildung günstig sind. Doch hat sich auch hier gezeigt, daß man im Zusatz von Natriumperchlorat ein Mittel hat, die Bildung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Kaliumsalzen der Fettsäuren durch Elektrolyse zu erreichen. So entsteht aus Natriumpropionat Äthylalkohol, aus dem Butyrat Propylalkohol, freilich in keinem Falle in so guter Ausbeute wie Methylalkohol aus dem Acetat[3]).

Im übrigen aber sind lediglich diejenigen anodischen Vorgänge näher studiert worden, welche als auf dem Zusammenwirken zweier entladener Anionen der Fettsäuresalze beruhend aufzufassen sind, welche also durch die allgemeinen Gleichungen:

(1b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2$$

(2b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot CO_2 \cdot C_nH_{2n+1} + CO_2$$

(3b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}CO_2H + CO_2$$

dargestellt werden. Es hängt nun in sehr mannigfacher Weise von der Konstitution der Gruppe C_nH_{2n+1} ab, welcher von diesen Vorgängen bei den höheren Homologen der Essigsäure überwiegt. Die Erscheinungen liegen hier sehr verwickelt[4]), und ihre Gesetze sind noch nicht erkannt.

---

[1]) H. Jahn, Wied. Ann. 37, 408 (1889); J. Petersen, a. a. O. S. 106; F. Salzer, Zeitschr. Elektroch. 8, 893 (1902).

[2]) A. Bültemann, Dr. Ing.-Dissertation, Dresden 1905.

[3]) H. Hofer und M. Moest, a. a. O.

[4]) J. Petersen, Zeitschr. phys. Ch. 33, 99, 295, 698 (1900).

Schon bei der Elektrolyse des propionsauren Kaliums tritt Vorgang (1b), welcher hier Butan liefert, auch in sehr konzentrierter Lösung stark zurück, und Vorgang (3b), also Äthylenbildung, in den Vordergrund und erreicht Stromausbeuten von 60 bis 70 %. Bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat überwiegt in den entweichenden Gasen wiederum das Propylen, während auch reichliche Mengen von Hexan entstehen, und größtenteils, zusammen mit den entstandenen Estern, als Ölschicht auf der elektrolysierten Lösung verbleiben. Kaliumisobutyrat hingegen liefert wieder wesentlich nur Propylen. Bei beiden Butyraten tritt auch Isopropylalkohol auf[1]), welcher daher nicht analog Vorgang (4) entstanden sein kann, sondern wahrscheinlich durch Addition von Wasser an Propylen sekundär sich bildet:

(12) $$CH_3CH:CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 \quad .$$

Noch verwickelter verläuft die Elektrolyse der valeriansauren Salze, bei welchen wieder Vorgang (1b) überwiegt und aus dem Kalium-n-valeriat n-Oktan $CH_3(CH_2)_6CH_3$, aus dem Isovaleriat Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$ erzeugt, während daneben dort Butylen $CH_3CH_2 \cdot CH:CH_2$, hier Isobutylen $(CH_3)_2CH:CH_2$ und zugleich β-Butylen $CH_3CH:CHCH_3$ nebst Estern, Alkoholen und Aldehyden entstehen.

Das Kaliumsalz der mit der Valeriansäure isomeren Trimethylessigsäure gibt dagegen zwei isomere Paraffine und zwei Butylene, und zwar wesentlich Isobutylen, aber keinen Ester. Bei der normalen Kapronsäure dagegen ist die Entstehung des Dekans $CH_3(CH_2)_8CH_3$ der weitaus überwiegende Vorgang.

In wie hohem Grade der Verlauf der Elektrolyse aliphatischer Säuren von konstitutiven Eigenheiten der Säuren beherrscht wird, lehrt endlich die Tatsache, daß trichloressigsaure Salze den Vorgang (1b), welcher hier zum Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6 führen müßte, gar nicht geben, sondern wesentlich nach (2b) Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl_3CO_2CCl_3$ liefern[2]).

Im Gegensatz zu den Alkalisalzen der aliphatischen Monokarbonsäure geben diejenigen der Benzoesäure bei der Elektrolyse an der Anode wesentlich Sauerstoff neben kleinen Mengen CO_2, CO, C_2H_2 und verschiedener anderer Produkte weitgehender Oxydation[3]).

γ) Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren.

Von den Dikarbonsäuren nimmt die Oxalsäure[4]) eine besondere Stellung ein, insofern sie keinen Kohlenwasserstoffrest enthält. Ihre Salze werden an der Anode ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, von welcher dabei das doppelte Volumen von dem zugleich entwickelten Wasserstoff auftritt, wenn alle Sauerstoffentwicklung unterbleibt. Man kann den Vorgang auf eine Entladung der Anionen der Oxalsäure zurückführen.

(13) $$C_2O_4'' + 2\oplus \rightarrow 2\,CO_2 \quad .$$

Er tritt in alkalischer Lösung nur am Platin und Iridium, nicht aber am Eisen und Nickel auf und wird am Platin durch gesteigerte Stromdichte fast gar nicht beeinflußt. Beides würde besagen, daß die C_2O_4'' wiederum schwerer entladbar sind als die OH', daß sie aber leichter entladbar sind als die $C_2H_3O_2'$, da deren Entladung in stark alkalischer Lösung ja ganz zurücktritt.

---

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. 123, 253 (1896).
[2]) K. Elbs und K. Kratz, Journ. prakt. Ch. 55, 502 (1897).
[3]) W. Loeb, Zeitschr. Elektroch. 2, 663 und 3, 3 (1896).
[4]) F. Oettel, Zeitschr. Elektroch. 1, 90 (1894); T. Åkerberg, Zeitschr. anorg. Ch. 31, 161 (1902); F. Salzer, a. a. O.

Ganz anders als die Elektrolyse der Oxalate verläuft diejenige einer schwefelsauren Lösung der Oxalsäure, denn sie wird gerade durch niedriges Anodenpotential begünstigt; die hier eintretende Oxydation der Oxalsäure selbst

$$H_2C_2O_4 + O \rightarrow H_2O + 2\,CO_2 \tag{14}$$

erfolgt leichter als der Beginn der Sauerstoffentwicklung und kann daher bei niederem Anodenpotential mit theoretischer Stromdichte durchgeführt werden (vgl. S. 449).

Das Kaliumsalz der Malonsäure dagegen wird vom Elektrolytsauerstoff fast gar nicht verändert [1]), und von ähnlicher Beständigkeit erweisen sich Methyl- und Äthylmalonsäure. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der Bernsteinsäure [2]) gibt neben erheblicher Sauerstoffentwicklung zur Bildung von Äthylen Veranlassung, welches um so reichlicher entsteht, je höher Stromdichte und Salzkonzentration sind. Der Vorgang dürfte wieder auf einer Entladung des Anions der Bernsteinsäure beruhen:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2' \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2' \end{matrix} + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 \quad . \tag{15}$$

In ganz analoger Weise geben die Kaliumsalze von Fumarsäure und Maleïnsäure Acetylen, allerdings nur in mäßiger Ausbeute [3]):

$$\begin{matrix} CH \cdot CO_2' \\ | \\ CH \cdot CO_2' \end{matrix} + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2 \quad . \tag{16}$$

Ein Zusammentreten mehrerer Reste der Anionen von Dikarbonsäuren im Sinne der Kolbeschen Äthansynthese ist bisher noch nicht beobachtet. Wird aber die eine der Karboxylgruppen der Malonsäure oder eines ihrer Homologen verestert, so gelingt es bei der Elektrolyse der Kaliumsalze dieser Estersäuren, also wieder von Monokarbonsäuren, die Reste ihrer Anionen im Sinne von Vorgang (1 b) miteinander zu verknüpfen. Derselbe verläuft jetzt im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_2H_5CO_2(CH_2)_nCO_2' + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5CO_2(CH_2)_n \\ | \\ C_2H_5CO_2(CH_2)_n \end{matrix} + 2\,CO_2 \quad . \tag{17}$$

Dieser Vorgang führt also zu den Diestern von höheren Homologen der Malonsäure. Die Ausführung dieser Synthese gelingt leicht, wenn man die genannten, durch große Löslichkeit ausgezeichneten Kaliumsalze in Lösungen, welche etwa 1 bis 1,5 Teile Salz auf 1 Teil Wasser enthalten, mit hoher Stromdichte und bei niedriggehaltener Temperatur elektrolysiert, also ganz ähnlich wie es bei der elektrolytischen Äthandarstellung zweckmäßig geschieht. Um die verseifende Wirkung des an der Kathode entstehenden Alkalis auf die Ester zu vermeiden, tut man gut, die zu elektrolysierende Lösung durch ein Diaphragma vom Kathodenraum zu trennen, und in letzterem unter Einleiten von Kohlensäure eine Kaliumkarbonatlösung aufrecht zu erhalten [4]). Auf diese Weise wurden mit befriedigender, zum Teil sehr guter Material- und Stromausbeute folgende Synthesen durchgeführt:

---

[1]) J. Petersen, a. a. O. S. 698.

[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. 113, 244 (1860), A. Kekulé, ebenda, 131, 79 (1864); J. Petersen, a. a. O. S. 701.

[3]) A. Kekulé a. a. O.

[4]) A. Crum Brown und J. Walker, Lieb. Ann. 261, 107 (1891) und 274, 41 (1893).

[5]) W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2429 (1895).

Aus den Äthylesterkaliumsalzen der Säuren:	wurden erhalten die Diäthylester der Säuren:
Malonsäure $HO_2C(CH_2)CO_2H$	Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$
Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$
Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$
Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$	n-Hexadekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{16}CO_2H$
Glutarsäure $HO_2C(CH_2)_3CO_2H$	Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$
Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$	n-Dodekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{12}CO_2H$
Pimelinsäure $HO_2C(CH_2)_5CO_2H$	n-Dekandikarbonsäure [1] $HO_2C(CH_2)_{10}CO_2H$.

Auch aus den mono- und dimethylierten und -äthylierten Malonsäuren lassen sich so die symmetrischen Di- und Tetramethyl- und -äthylbernsteinsäuren darstellen; von den Dialkylbernsteinsäuren erhält man dabei die stereoisomeren Para- und Antiformen nebeneinander. Fehlen CH_2-Gruppen oder alkylierte CH_2-Gruppen in den Dikarbonsäuren, so unterliegen ihre Estersalze bei der Elektrolyse nicht der Kolbeschen Reaktion, sondern erleiden, wie z. B. die Fumar- oder Maleïnsäure oder die Oxalsäure weitgehenden Zerfall: das äthyloxalsaure Kalium z. B. gibt Äthylen und Kohlendioxyd.

Neben den dem Vorgange (1b) entsprechenden Synthesen nach (7) verläuft bei der Elektrolyse der Estersalze der Malonsäure und ihrer Homologen auch stets ein dem Vorgang (3b) entsprechender, welcher also zur Bildung von Estern ungesättigter Monokarbonsäuren führt:

$$(18)\qquad \begin{aligned} &2\,C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_n CO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_{n-2}CH:CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_n CO_2H + CO_2 \quad . \end{aligned}$$

Meist spielt er eine ganz untergeordnete Rolle; in größerem Umfange tritt er nur bei der Elektrolyse der Estersalze der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure hervor und führt hier zur Entstehung der Ester der Methyl- und Äthylakrylsäure, welche die Tetramethyl- und Tetraäthylbernsteinsäure begleiten; z. B.:

$$(19)\qquad \begin{aligned} &2\,C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3):CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2H + CO_2 \quad . \end{aligned}$$

δ) Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy- und von Ketosäuren.

Die Salze der aliphatischen α-Oxysäuren werden bei der Elektrolyse an der Anode nur oxydiert und zwar in der Weise [2]), daß ihre Anionen $H(R)COH\cdot CO_2'$, bei der Entladung unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen, und zugleich der Rest $-H(R)COH$ nach

$$(20)\qquad 2-H(R)COH + O \rightarrow 2\,RCOH + H_2O$$

zunächst zu einem Aldehyd oxydiert wird, (z. B. Glykolsäure zu Formaldehyd,

[1]) G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 900 (1901).
[2]) W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 461 (1894).

Milchsäure zu Acetaldehyd, Mandelsäure zu Benzaldehyd); der Aldehyd wird dann unter Entwicklung von Kohlenoxyd weiter verbrannt. Es hat sich gezeigt, daß, je verdünnter der Elektrolyt ist, um so mehr Kohlenoxyd im Verhältnis zur Kohlensäure entsteht, und um so weniger Aldehyd in der Lösung bleibt, zugleich aber steigt auch der Betrag der Sauerstoffentwicklung an, d. h. auch das Potential der stets benutzten Platinanode: Die Verbrennung des Aldehyds erfolgt also schwerer als seine Entstehung. Nur in Fällen, wie z. B. bei der Weinsäure, wo eine Aldehydsäure als Zwischenprodukt auftreten müßte, erhält man wegen der großen Unbeständigkeit solcher Säuren neben Kohlensäure unter allen Umständen reichlich Kohlenoxyd.

Die β-Oxysäuren enthalten wieder eine CH_2-Gruppe an der Karboxylgruppe und geben demgemäß wieder die Kolbesche Reaktion: so entsteht durch Elektrolyse des β-amyloxypropionsauren Kaliums mit 50% Ausbeute der Diamylester des 1,4-Butandiols:

$$(21)\quad 2\,C_5H_{11}OCH_2\cdot CH_2CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11} + 2\,CO_2 \quad [1])\ .$$

Im Gegensatz zu den Oxysäuren geben α- und γ-Ketokarbonsäuren die Kolbesche Reaktion, und liefern dabei Diketone[2]), wenn ihre Kalisalze in höchstkonzentrierter Lösung in der für die Elektrolyse der Estersalze beschriebenen Weise anodisch oxydiert werden. So liefert brenztraubensaures Kali, freilich in nur geringer Ausbeute, Diacetyl:

$$(22)\quad 2\,CH_3CO\cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO\cdot COCH_3 + 2\,CO_2\ ,$$

während hauptsächlich die Oxydation:

$$(23)\quad CH_3CO\cdot CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

stattfindet. Sehr viel günstiger verläuft die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium, welches hierbei in einer Ausbeute von 50% 2,7-Oktandion gibt:

$$(24)\quad CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2' \rightarrow \begin{matrix} CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2\ ,$$

während daneben auch Oxydation des Restes $CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2$ — zu Essigsäure und Kohlenoxyd stattfindet.

ε) Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren.

Die für die Entstehung des Methylalkohols bei der Elektrolyse des Kaliumacetats gegebene Gleichung: $CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$ zeigt die Möglichkeit, daß auch verschiedene Anionen bei der Entladung analog der Kolbeschen Reaktion zusammentreten können. In ähnlicher Weise können auch andere anorganische Anionen mit den beim Zerfall der Karbonsäure auftretenden Alkylgruppen reagieren, z. B. entsteht bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumjodid und -propionat neben viel freiem Jod eine sehr kleine Menge Äthyljodid und bei Gegenwart von Kaliumnitrit statt des Jodids entsteht spurenweise Nitroäthan[3]). Daß diese Synthesen nur in so geringer Ausbeute verlaufen, kann nicht Wunder nehmen, da J' außerordentlich viel leichter entladbar ist als $C_2H_5CO_2'$, und NO_2' sehr leicht zu NO_3' oxydiert wird, die Konzentrationen dieser Anionen an der Anode also auf sehr kleine Beträge vermindert sein müssen, wenn

---

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. 132, 259 (1901).
[2]) H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650 (1900).
[3]) W. v. Miller und H. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2436 (1895).

das zur Entladung der $C_2H_5CO_2'$ erforderliche Potential erreicht ist. Sehr viel günstiger muß die Synthese von Alkylchloriden an der Anode vor sich gehen, und in der Tat entsteht z. B. bei der Elektrolyse von kapronsaurem Kalium mit Chlorkalium in guter Ausbeute Chlorpentan[1]):

25) $$C_5H_{11}CO_2' + Cl' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}Cl + CO_2 \quad .$$

In ähnlicher Weise erzielte schon WURTZ[2]), durch gleichzeitige Elektrolyse der Kaliumsalze zweier aliphatischen Karbonsäuren durch Verknüpfung verschiedener Kohlenwasserstoffreste die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Leicht gelingt auch die Synthese von Monokarbonsäuren, wenn man eine Lösung an die Anode bringt, welche gleichzeitig Kaliumsalze einer aliphatischen Säure und eines Dikarbonsäureesters enthält[3]). So entsteht aus äthylesterbernsteinsaurem und essigsaurem Kalium Buttersäureäthylester oder bei Ersatz des Acetats durch isobuttersaures Kalium Isobutylessigsäureäthylester:

(26) $$\begin{aligned} &CH_3 \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2 \quad . \end{aligned}$$

(27) $$\begin{aligned} &(CH_3)_2CH \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \\ &\rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2 \quad . \end{aligned}$$

Elektrolysiert man ferner ein Kaliumsalz einer Ketosäure zugleich mit Kaliumacetat, so kann man die Synthese von Ketonen durchführen, z. B. aus essigsaurem und lävulinsaurem Kalium Methylpropylketon[4]):

(28) $$CH_3 \cdot CO_2' + CH_3COCH_2CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3COCH_2CH_2 \cdot CH_3 + 2\,CO_2 \, .$$

Neben diesen zwischen den Anionen R^ICO_2' und $R^{II}CO_2'$ vor sich gehenden Vorgängen:

(29) $$R^ICO_2' + R^{II}CO_2' + 2\oplus \rightarrow R^I \cdot R^{II} + 2\,CO_2$$

sind stets auch die Vorgänge:

(30) $$2\,R^ICO_2' + 2\oplus \rightarrow R^I \cdot R^I + 2\,CO_2$$

und

(31) $$2\,R^{II}CO_2' + 2\oplus \rightarrow R^{II} \cdot R^{II} + 2\,CO_2$$

möglich und finden auch tatsächlich statt.

Der Umfang der einzelnen Vorgänge ist in jedem Falle außer durch die Entladungspotentiale der betreffenden Anionen durch ihre relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt, welche, wie stets, stark von der Konstitution der reagierenden Stoffe abhängen. Die Synthese von Körpern $R_I \cdot R^{II}$ wird auch bei annähernder Gleichheit der zur Entladung von R^ICO_2' und $R^{II}CO_2'$ erforderlichen Potentiale durch Elektrolyse also nur dann mit befriedigender Ausbeute gelingen, wenn die Geschwindigkeit, mit der aus den entladenen Anionen die Reste R_I und R^{II} zusammentreten, etwa gleich oder größer ist als die, mit welcher diese mit je ihresgleichen sich vereinigen; dieser Bedingung braucht durch die Natur der Stoffe nicht immer entsprochen zu sein, und dann gelingt die Synthese von $R^I \cdot R^{II}$ bei der Elektrolyse nicht oder wenigstens nicht in erheblichem Maße.

---

[1]) H. HOFER und M. MOEST, Lieb. Ann. 323, 286 (1902).
[2]) Jahresbericht f. Ch. 1855, 575.
[3]) W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2427 (1895) und Zeitschr. f. Elektroch. 4, 55 (1897).
[4]) H. HOFER, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 656 (1900).

ζ) Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Malonsäureesters.

Verbindungen, welche an einer CH_2-Gruppe zwei Karboxyl- oder zwei Acylgruppen oder je eine von diesen enthalten, geben in alkoholischer Lösung mit Natrium salzartige Körper, welche durch Eintritt von 1 *Na* für 1 *H* der CH_2-Gruppe entstanden gedacht werden können. Diese in wässeriger Lösung meist weitgehender Hydrolyse anheimfallenden Salze sind in wässerig-alkoholischer Lösung Leiter des Stromes. Bei der Elektrolyse treten an der Anode zwei der mit dem Natrium verbundenen Reste, also die Anionen dieser Salze, zu höhermolekularen Körpern zusammen. So gibt z. B. die Elektrolyse des Natriummalonsäureesters $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ nach:

$$2\,CH(CO_2C_2H_5)' + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \tag{31}$$

Äthantetrakarbonsäureester, oder die des Natriumacetylacetons $CH_3COCHNaCOCH_3$ nach

$$2\,(CH_3CO)_2\,CH' + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH(COCH_3)_2 \\ | \\ CH(COCH_3)_2 \end{matrix} \tag{32}$$

Tetracetyläthan[1]).

Dieser als synthetische Reaktion der Kolbeschen Reaktion äußerlich ähnliche Vorgang hat offenbar mit letzterer sehr wenig zu tun, sondern gehört streng genommen zu den die Polymerisierung von Anionen herbeiführenden Anodenvorgängen. Unter diesen ist er mit der Entstehung von Tetrathionat insofern nahe verwandt, als auch die vorgenannten Synthesen mit Hilfe von Jod ausführbar sind und zwar mit viel besserer Ausbeute, als es nach den bisherigen Erfahrungen durch Elektrolyse gelingt. Vielleicht aber wird die letztere hier viel bessere Ausbeuten liefern, wenn man sie unter Berücksichtigung der wahren Natur der Vorgänge nicht, wie bisher geschehen, mit hoher, sondern mit niedriger Stromdichte durchführt, gegebenenfalls mit Hilfe von etwas Jodkalium als Katalysator.

d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen.

Von den einfachen Anionen gehen bei der Elektrolyse die der Halogene in die sauerstoffhaltigen Anionen der Hypohalogenite und Halogenate über; aber es wurde im vorigen Kapitel (S. 358) dargelegt, daß es sich bei diesen wichtigen Vorgängen im wesentlichen nicht um eine Mitwirkung des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs handelt. In vieler Hinsicht analog den Anionen der Halogene ist dasjenige des Schwefels[2]); das Potential einer Platinelektrode gegen eine bei 20° mit Schwefel gesättigte 1-*n*-Schwefelnatriumlösung beträgt $\varepsilon_k = +0{,}323$ Volt. Wird eine konzentrierte Lösung von Schwefelnatrium Na_2S elektrolysiert, so findet an der Anode nichts als Abscheidung von *S* durch Entladung von S'' statt: $S'' + 2\oplus \rightarrow S$. Der freigewordene Schwefel aber löst sich, zumal in der Wärme rasch unter Bildung von Polysulfiden im Schwefelnatrium auf:

$$S'' + x\,S \rightleftarrows S''_{1+x} \quad ,$$

wobei $1 + x$ den Betrag 5 noch etwas übersteigen kann. Die Erscheinung ist ganz

[1]) S. G. Mulliken, Amer. Chem. Journ. 15, 523 (1893).

[2]) Über das elektromotorische Verhalten des Schwefels s. F. W. Küster, Zeitschr. Elektroch. 8, 496 (1902). Zeitschr. anorg. Ch. 43, 53 u. 44, 431 (1905).

analog derjenigen, daß anodisch abgeschiedenes Brom oder Jod in Gestalt von Polyhalogeniden in Lösung gehen. Ganz wie deren Anionen nun an der Kathode wieder zu den einfachen Halogenionen reduziert werden, ist es auch beim Schwefel[1]: $S''_{1+x} + 2x\ominus \rightarrow (1+x)S''$; in einer ohne Diaphragma bei etwa 70° elektrolysierten starken Schwefelnatriumlösung tritt, wenn die Stromdichte an der Kathode nicht eine sehr hohe ist, ganz ähnlich wie z. B. bei der Elektrolyse einer Jodwasserstofflösung, sehr bald ein nahezu stationärer Zustand ein, bei welchem die an der Anode geschehenden Veränderungen an der Kathode in jedem Augenblick wieder rückgängig gemacht werden. Arbeitet man mit Diaphragma, so entstehen an der Anode Polysulfide bis das der Verbindung Na_2S_5 entsprechende Atomverhältnis im Elektrolyten an der Anode erreicht ist. Dann erfolgt auf der Anode Schwefelabscheidung, welche durch starke Widerstandssteigerung die Stromstärke erheblich vermindert. Jetzt finden solche Teile des Elektrolyten, welche noch nicht mit Schwefel gesättigt sind, Zeit, an die Anode zu gelangen, lösen hier den Schwefel auf, der Stromdurchtritt und die Schwefelabscheidung wird wieder stärker, und dies Spiel wiederholt sich periodisch[2]).

In verdünnter Natriumsulfidlösung, also bei höherem Anodenpotential, erfolgt bei geeigneter Stromdichte Sauerstoffentladung und zugleich Oxydation des S'' zu sauerstoffhaltigen Anionen, und diese Vorgänge erreichen erst mit der Erzeugung von Sulfaten ihr Ende. Welche der zu vermutenden Zwischenprodukte hierbei auftreten, ist noch nicht sichergestellt[3]).

Den Halogenionen ebenfalls in vieler Hinsicht analog sind die Cyanionen. Das den freien Halogenen entsprechende Cyangas gibt beim Einleiten in Kalilauge Cyanid und Cyanat: $C_2N_2 + 2\,KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$. Danach erscheint das Cyanat als Analogon der Hypohalogenite, denen es sich aber sonst durchaus unähnlich verhält, indem es keine bleichenden, überhaupt kaum mehr oxydierende Eigenschaften besitzt, und andererseits schon durch Schmelzen von Cyankalium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden durch dessen Oxydation erhalten werden kann. Auch durch Elektrolyse kann Cyankalium vollständig in cyansaures Kalium verwandelt werden, wenn man eine gut bewegte, 4- bis 6-normale Lösung jenes Salzes mit $D_A = 0{,}01$ bis 0,04 Amp/qcm elektrolysiert[4]). Man wird, da die Cyansäure in wässeriger Lösung sehr leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, zweckmäßig mit alkalischem Elektrolyten arbeiten. Ob hierbei der Anodenvorgang in einer Entladung von CN' zu Cyangas besteht, welches dann sekundär mit dem kathodischen Alkali Cyanat gibt, oder ob, was wahrscheinlicher ist, an der Anode eine primäre Oxydation von CN' zu CNO' erfolgt, ist noch nicht festgestellt.

Mannigfache Anwendung erfährt die elektrolytische Oxydation sauerstoffärmerer zu sauerstoffreicheren Anionen. Mehrere hierher gehörende Vorgänge lernten wir schon kennen, so die Oxydation der NO'_2 zu NO'_3 als einen bei der elektrolytischen Nitritbereitung möglichst, z. B. durch Benutzung von Eisenanoden (S. 325, 451), zu vermeidenden Nebenvorgang, diejenige der SO''_3 zu SO''_4 als steten Begleiter der Dithionatbildung (S. 470), oder die Oxydation der BrO' zu BrO'_3 (S. 356) bei der Elektrolyse alkalischer Bromidlösungen.

Als präparatives Verfahren von Wichtigkeit ist die elektrolytische Oxydation selenigsaurer zu selensauren Salzen, welche auf rein chemischem Wege meist durch Schmelzen der durch Oxydation des Selens bereiteten Selenite mit Salpeter dargestellt werden; durch Elektrolyse aber gehen die Selenite ganz glatt in wässeriger Lösung, und ohne daß ein der Dithionatbildung analoger Vorgang stattfindet, in

---

[1]) A. Brochet, Zeitschr. Elektroch. 9, 509 (1903).
[2]) K. Koelichen, Zeitschr. Elektroch. 7, 609 (1901).
[3]) F. Durkee, Amer. Chem. Journ. 18, 525 (1896) und Scheurer-Kestner, Bull. Soc. Chim. [3], 17, 99 (1897).
[4]) E. Paterno und E. Pannain, Chem. Centralbl. 1904, 2, 982.

Selenate über, wenn man eine beliebige Lösung eines Alkaliselenits zwischen Platinelektroden, z. B. bei $D_A = 0{,}018$ Amp/qcm und bei hoher kathodischer Stromdichte, so lange elektrolysiert, bis alles Selenit verschwunden ist. Das Selenat, vielleicht auch das Selenit, wird hierbei anfangs zu elementarem Selen reduziert, welches aber die Kathode als ein die weitere Reduktion völlig ausschließendes Diaphragma überzieht[1]).

Die gleiche Darstellungsweise ohne Diaphragma für die tellursauren Salze anzuwenden, verbietet der Umstand, daß diese unter allen Umständen stark zu Tellur kathodisch reduziert werden[1]).

Ebenfalls von großem Vorteil gegenüber den umständlichen, rein chemischen Darstellungsweisen, ist die elektrolytische Darstellung der Alkaliperjodate[2]) und der Überjodsäure[3]). An glatten Platinanoden erfolgt die Oxydation der jodsauren Salze mit befriedigender Ausbeute nur in alkalischer Lösung und zwar tritt sie schwerer ein als der Beginn der Sauerstoffentwicklung. Die Perjodatbildung ist also stets von dieser begleitet und verläuft mit um so besserer Stromausbeute, je höher das Anodenpotential und die JO_3'-Konzentration an der Anode sind. Um beiden Anforderungen tunlichst zu genügen, muß man die bei sehr großer Stromdichte an der Anode eintretenden Verarmungen an JO_3' vermeiden (vgl. S. 455), und arbeitet zweckmäßig bei einer mittleren Stromdichte, z. B. von $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm. Die Temperatur hält man dabei, dem Anodenpotential zuliebe, möglichst tief. Man elektrolysiert z. B. eine 1-n-alkalische Lösung von 30 g Kaliumjodat in 1 Liter bei Gegenwart von Chromat bei 10^0 bis alles Jodat in Perjodat umgewandelt ist.

Unter den genannten Bedingungen der Elektrolyse steigt die Stromausbeute in dem Maße wie das Anodenpotential durch die Sauerstoffentwicklung erhöht wird, allmählich auf 67% an und geht erst, wenn die Jodatkonzentration erheblich abgenommen hat, allmählich abwärts bis alles Jodat oxydiert ist. Beim Eindampfen des alkalischen Elektrolyten erhält man das leicht lösliche, basische Kaliumperjodat $K_4J_2O_9$, $9\,H_2O$, beim Neutralisieren des Elektrolyten mit Schwefelsäure aber scheidet sich das sehr schwer lösliche, normale Perjodat KJO_4 als Kristallmehl zum größten Teil aus. Elektrolysiert man aber eine alkalische Natriumjodatlösung, so fällt während der Elektrolyse das sehr schwer lösliche, basische Perjodat $4\,Na_3JO_5$, $5\,H_2O$ als feinpulveriger Niederschlag aus.

In neutraler oder saurer Lösung erfolgt die Oxydation der Jodate an glattem Platin mit verschwindend kleiner Stromausbeute. Durch Benutzung einer Bleisuperoxydanode und durch deren katalytische Wirksamkeit (S. 450) kann aber die Oxydation einer sauren Jodatlösung bzw. diejenige der freien Jodsäure zu Überjodsäure mit sehr guter Stromausbeute durchgeführt werden. Man benutzt hierbei als Anodenraum eine als Diaphragma dienende Tonzelle und elektrolysiert in dieser eine 50prozentige Jodsäurelösung an einer aus einem U-förmig gebogenen und mit Bleisuperoxyd überzogenen Bleirohr bestehenden, von Kühlwasser durchflossenen Anode, während im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt sich befindet. Bei $D_A = 0{,}28$ Amp/qcm und 12 bis 13^0 läßt sich unter Aufwendung des Vierfachen der zur Oxydation der Jodsäure notwendigen Strommenge Überjodsäure frei von Jodsäure in einer Materialausbeute von 95% gewinnen. Die in die Anodenlösung aus dem Kathodenraum eingedrungenen Anteile der Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge, wenn man durch Abdampfen der Anodenlösung die kristallisierte Überjodsäure HJO_4, $2\,H_2O$ darstellt.

Auch von technischer Bedeutung ist es, daß man Chlorsäure bzw. Chlorate

[1]) E. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4262 (1903).
[2]) E. Müller, Zeitschr. Elektroch. 7, 509 (1901); 10, 49 (1904).
[3]) E. Müller und O. Friedberger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2655 (1902).

durch elektrolytische Oxydation leicht und glatt in Überchlorsäure bzw. Perchlorate überführen kann[1]).

Der Vorgang bedarf, wie die Erfahrung gelehrt hat, möglichst hohen Anodenpotentials; er verläuft daher am günstigsten am glatten Platin, bei hoher Stromdichte und bei niederer Temperatur, während die Konzentration der Chlorsäure oder ihrer Salze nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute ist. Platinierung der Anode, sowie schon ein kleiner Gehalt an freiem Alkali, vermindern die Stromausbeute, mit welcher Perchlorat erzeugt wird, auf ganz geringfügige Beträge.

Auf rein chemischem Wege entstehen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen überchlorsaure aus chlorsauren Verbindungen niemals durch deren Oxydation[2]), sondern dadurch, daß diese — analog wie die unterchlorigsauren Verbindungen beim Übergange in chlorsaure — von selbst in überchlorsaure und niedriger oxydierte Verbindungen des Chlors zerfallen. So geht Chlorsäure bei gesteigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Chlorate in Überchlorsäure und chlorige Säure über:

$$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2 \quad ,$$

welche letztere mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd bildet:

$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2 \quad .$$

Wenngleich der Elektrolytsauerstoff bei dem hohen Anodenpotential, welches bei der Perchloratherstellung herrschen muß, wohl die Fähigkeit besitzen könnte, ClO_3' zu ClO_4' zu oxydieren, so ist doch andererseits bei diesem Potential die Entladung der ClO_3' sehr wohl möglich. Tritt diese aber ein, so würden die entladenen ClO_3 bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser dicht an der Anode sehr konzentrierte Chlorsäure geben, welche aber alsbald von selbst in Überchlorsäure und chlorige Säure zerfallen müßte. Es ist daher wahrscheinlich, daß die ClO_3' bei bzw. nach ihrer Entladung mit dem Wasser im Sinne der Gleichung

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O$$

sich umsetzen. Die chlorige Säure aber wird sehr leicht durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zu ClO_3' oxydiert, muß also, wenn sie neben Sauerstoff an der Anode auftritt, sofort von diesem oxydiert werden. Diese Auffassung würde die elektrolytische Perchloratbildung einerseits mit der rein chemischen Entstehung dieser Verbindungen, andererseits mit der elektrolytischen Chloratbildung, wie sie im vorigen Kapitel dargetan wurde, in Parallele setzen. Die folgende Zusammenstellung zeigt diese Beziehungen:

Perchlorat:

rein chemisch: $2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2$

elektrolytisch:
$$\begin{cases} 2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O \\ HClO_2 + O \rightarrow HClO_3 \quad . \end{cases}$$

Chlorat:

rein chemisch: $3\,HClO \rightarrow HClO_3 + 2\,HCl$

elektrolytisch: $6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O \quad .$

---

[1]) Graf Stadion, Gilb. Ann. 52, 218 (1816); H. Kolbe, Journ. prakt. Ch. 41, 137 (1847); F. Haber und S. Grinberg, Zeitschr. anorg. Ch. 16, 225 (1897); F. Foerster, Zeitschr. Elektroch. 4, 386 (1898); F. Winteler, ebenda 5, 49 u. 217 (1899); 7, 635 (1901); W. Oechsli, ebenda 9, 807 (1903).

[2]) Die Entstehung des Perchlorats in den natürlichen Salpeterlagern ist freilich noch unaufgeklärt; man vermutet meist eine Einwirkung von Mikroorganismen.

Für die Herstellung der Perchlorate geht man zweckmäßig von dem leicht löslichen Natriumchlorat aus, welches bei $D_A = 0{,}02$ bis 0,08 Amp/qcm und bei 10° in 25prozentiger Lösung sehr weitgehend in Perchlorat übergeführt werden kann, ohne daß die Stromausbeute unter 90 % herabgeht. Man tut aber gut, die Oxydation bis zum Verschwinden des Chlorats durchzuführen, was zuletzt natürlich mit verschlechterter Stromausbeute geschieht. Da nämlich das Natriumperchlorat zerfließlich ist, fällt man aus seiner Lösung mit Chlorkalium das schwerlösliche Kaliumperchlorat aus. Ist nun noch Chlorat in der Lösung vorhanden, so scheidet sich das Kaliumperchlorat stets chlorathaltig aus; das Chlorat ist in ihm in fester Lösung enthalten und kann weder durch Auswaschen noch durch Umkristallisieren leicht beseitigt werden. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht zweckmäßig, eine Kaliumchloratlösung auf Perchlorat elektrolytisch zu verarbeiten, trotzdem auch die kaltgesättigte Lösung dieses schwerlöslichen Salzes mit mehr als 80 % Stromausbeute Perchlorat liefert; dieses aber fällt hier mit einem schwer entfernbaren Chloratgehalt von 3 bis 5 %.

Die Perchlorate werden technisch im großen hergestellt und zwar im Anschluß an die elektrolytische Herstellung der Chlorate. Bei diesem Prozeß tritt die Perchloratbildung erst ein, wenn fast alles Chlorid in Chlorat verwandelt ist, da sie offenbar eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Chloridelektrolyse. Je höher die Konzentration des Chlorats und die Stromdichte ist, bei um so höherem Chloridgehalt des Elektrolyten beginnt die Perchloratbildung, doch ist die Chloridelektrolyse stets in solchem Grade der bevorzugte Vorgang, daß eine schwach chloridhaltige Chloratlösung schon im Beginn der Elektrolyse völlig chloridfrei wird. Hat man das Natriumchlorat in schwach saurem Elektrolyten hergestellt, so kann man die Elektrolyse ohne weiteres zur Perchloratbildung weiterführen; gewinnt man aber das Chlorat in alkalischer Lösung, so ist ohne Neutralisation des Alkalis die elektrolytische Perchloratbildung im gleichen Elektrolyten nicht durchführbar. Der stufenweise Verlauf des Überganges des Chlorids in Perchlorat über Hypochlorit und Chlorat läßt sich hierbei, zumal im ersteren Falle, leicht verfolgen.

Überchlorsaure Salze finden Verwendung in der Feuerwerkerei und zur Herstellung von Sprengstoffen, auf Grund ihrer für manche Zwecke wertvollen Fähigkeit, ihren hohen Sauerstoffgehalt langsamer abzugeben als es die Chlorate meist tun.

Ein stark explosives Salz der Überchlorsäure ist das Ammoniumperchlorat. Man gewinnt es nach A. Angeli leicht in gut kristallisierter Form, wenn man eine starke Chlorcalciumlösung bis zur Umwandlung in Perchlorat elektrolysiert und sie dann mit Chlorammonium zur Kristallisation eindampft. Das gegenüber dem Ammoniumperchlorat noch viel löslichere Chlorcalcium bleibt in Lösung, während jenes sich abscheidet.

e) Unmittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Moleküle.

Wie schon bei Erörterung der Theorie der elektrolytischen Oxydation hervorgehoben wurde, wirkt der an unangreifbaren Anoden elektrolytisch freiwerdende Sauerstoff im allgemeinen nur träge ein auf leichter oxydierbare organische Körper. Es kommt daher zur Sauerstoffentwicklung, und bei dem dabei erreichten hohen Anodenpotential verbrennt der Elektrolytsauerstoff organische Verbindungen sehr leicht vollkommen bis zur Kohlensäure. Im Gegensatz zu der mannigfaltigen, erfolgreichen Anwendung, welchen die elektrolytische Reduktion gerade für organische Verbindungen gefunden hat, ergaben sich bisher nur sehr wenige präparativ brauchbare elektrolytische Oxydationsverfahren, bei welchen man die Wirkung des Elektrolytsauerstoffs unmittelbar, z. B. an Platinanoden, zu gelinder Oxydation organischer Stoffe benutzen kann.

Das Verhalten des Hydrochinons, welches an Platinanoden mit theoretischer Stromausbeute glatt zu Chinhydron oxydiert wird[1]), steht fast vereinzelt da.

In den weitaus meisten Fällen verläuft die unmittelbare elektrolytische Oxydation organischer Verbindungen sehr verwickelt und unter starken Materialverlusten durch Verharzungen und weitgehende Verbrennungen. Die im Anfang der neueren Entwicklung der Elektrochemie angestrebte anodische Oxydation z. B. von Anilin zu Anilinschwarz[2]) oder die Erzeugung anderer durch Oxydationsvorgänge entstehender Teerfarbstoffe an der Anode[3]) hat deshalb bisher in keinem Falle zu Ergebnissen geführt, welche sich mit denen der rein chemischen Verfahren messen könnten.

Wenn man elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe erfolgreich durchführen konnte, hat man meistens leicht elektrolytisch regenerierbare Vermittler als Katalysatoren zu Hilfe genommen, um die Oxydationsvorgänge bei möglichst niederen Anodenpotentialen durchzuführen; die Benutzung von Mangan-, Cer- und Chromverbindungen in diesem Sinne wurde oben schon erwähnt, ebenso wie die Tatsache, daß wo die fördernde Wirksamkeit von Bleisuperoxydanoden auf anodische Oxydationen bisher näher untersucht wurde, sie sich stets als auf einer katalytischen, also das Anodenpotential erniedrigenden Wirksamkeit des Bleisuperoxyds beruhend erwies. In einer Reihe von Fällen hat sich ergeben, daß bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden elektrolytische Oxydationen organischer Stoffe glatter und mit besserer Ausbeute als am Platin verliefen[4]), freilich immerhin nicht so, daß sie präparativ benutzt werden können.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen und meist vergeblichen Versuche näher einzugehen, den Elektrolytsauerstoff zu gelinden und teilweisen Oxydationen organischer Verbindungen heranzuziehen. Nur einige wenigstens zum Teil systematisch durchgeführte Untersuchungen über die Oxydation von CH_3- und ähnlichen Gruppen zu Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen und Säuren seien hier näher erwähnt.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst, wirken die einfachen aliphatischen Alkohole an Platin- oder Bleianoden als vollkommene Depolarisatoren[5]). Dabei gehen sie zunächst in Aldehyde bzw. Ketone über, welche aber ihrerseits, meist kaum oder nur wenig schwerer als die zugehörigen Alkohole, weiter oxydiert werden. Als verhältnismäßig schwer oxydierbar hat sich der Formaldehyd erwiesen; denn es gelingt, an glattem Platin bei $D_A = 0{,}0375$ Amp/qcm ihn aus einer Lösung von 160 g Methylalkohol in 1 Liter 2-*n*-Schwefelsäure mit 80 % Stromausbeute darzustellen; an platiniertem Platin aber bzw. Bleisuperoxyd findet sehr bald weitergehende Oxydation zu Ameisensäure bzw. Kohlensäure statt. Äthylalkohol geht aber am glatten Platin unter den beim Methylalkohol wesentlich zum Formaldehyd führenden Bedingungen bereits größtenteils in Essigsäure über. Hält man aber das Potential der Anode so niedrig, daß es — 1,0 Volt nicht übersteigt, was nur bei sehr kleiner Stromdichte möglich ist, so kann auch Äthylalkohol an platinierter Anode mit quantitativer Stromausbeute nur bis zu Aldehyd oxydiert werden[6]). Bei den diese Oxydationen der Alkohole zu Aldehyden betreffenden Versuchen sind aber nur kleine Anteile der im Elektrolyten vorhandenen Alkoholmengen zu Aldehyden oxydiert worden. Mit zunehmender Konzentration der Aldehyde aber wird ihre Weiteroxydation zu den Säuren immer

[1]) L. Liebmann, Zeitschr. Elektroch. 2, 497 (1895).

[2]) Goppelsröder, Farbelektrische Mitteilungen, Mühlhausen 1889 und Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder in Abwesenheit vegetabilischer und animalischer Fasern, Mühlhausen 1891.

[3]) Z. B.: D. R. P. 116336; A. Voigt, Zeitschr. angew. Ch. 1894, 107.

[4]) Vgl. K. Elbs, Chem. Ztg. 17, 210 (1893), Th. Kempf, D. R. P. 117251 (1901), J. Sebor, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

[5]) K. Elbs und O. Brunner, Zeitschr. Elektroch. 6, 604 (1900).

[6]) O. Dony-Hénault, Zeitschr. Elektroch. 6, 534 (1900).

mehr erleichtert, während das Anodenpotential sich erhöhen muß, wenn die am stärksten wirkenden Depolarisatoren, die Alkohole, immer mehr verschwinden [1]). Bei äquivalenter Konzentration ist der Acetaldehyd seinem Potential nach in saurer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als der Äthylalkohol [2]). Da jener zugleich für die anodische Sauerstoffentwicklung am Platin als starker Depolarisator wirkt, also rasch mit dem Elektrolytsauerstoff reagiert, muß er auch, wenn seine Konzentration bei der anodischen Oxydation des Äthylalkohols etwas höhere Beträge annimmt, neben diesem oxydiert werden. Die Oxydation des Äthylalkohols kann also bei der Elektrolyse nicht dauernd beim Acetaldehyd aufgehalten und daher diese Verbindung nicht im größeren Maßstabe durch elektrolytische Oxydation dargestellt werden. Wie weit Methylalkohol auf diesem Wege in Formaldehyd umgewandelt werden kann, ist noch nicht festgestellt.

Ähnlich dem Äthylalkohol werden in schwefelsaurer Lösung auch Propyl- und Isoamylalkohol schon bei mäßiger Stromdichte zu den zugehörigen Säuren oxydiert; Isopropylalkohol dagegen gibt zunächst wenigstens Aceton, doch ist auch dieses so leicht weiter zu Essigsäure und Ameisensäure bzw. Kohlensäure oxydierbar, daß es nicht in größerer Konzentration bei diesem Prozesse erhalten werden kann. In einem anderen Falle dagegen hat sich gezeigt, daß ein freilich ganz anders gearteter sekundärer Alkohol, nämlich das Tropin, ebensogut wie durch rein chemische Oxydationsmittel, auch elektrolytisch vorteilhaft in das Keton, das Tropinon, übergeführt werden kann [3]):

$$\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ CH-CH_2-CHOH-CH \\ \diagdown CH_2-NCH_3 \diagup \end{array} + O \rightarrow \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ CH-CH_2-CO-CH \\ \diagdown CH_2-NCH_3 \diagup \end{array} + H_2O \quad .$$

Vielfach hat man sich auch bemüht, die aliphatischen Seitenketten aromatischer Körper zu oxydieren. Daß Toluol unter Mitwirkung von Manganverbindungen elektrolytisch mit befriedigender Ausbeute zu Benzaldehyd oxydiert werden kann, wurde oben schon erwähnt. Sehr bemerkenswert ist, daß p-Nitrotoluol in Eisessiglösung bei Gegenwart von Schwefelsäure am Platin und mit $D_A \leqq 0{,}015$ Amp/qcm mit befriedigender Stromausbeute zu p-Nitrobenzylalkohol oxydiert wird, $NO_2C_6H_4CH_3 + O \rightarrow NO_2C_6H_4CH_2OH$, ohne daß dabei die Nitrobenzoesäure entsteht [4]). Von allgemeiner Bedeutung ist aber der Vorgang nicht, da z. B. p-Toluylsäure [5]) am Platin bis zur Terephthalsäure $CO_2HC_6H_4CH_3 + 3\,O \rightarrow CO_2HC_6H_4CO_2H + H_2O$, daneben aber stets teilweise bis zu Kohlensäure, elektrolytisch oxydiert wird, und auch p-Toluolsulfosäure [6]) am Platin, oder mit besserer Ausbeute an Bleisuperoxyd, p-Sulfobenzoesäure gibt:

$$SO_3HC_6H_4CH_3 + 3\,O \rightarrow SO_3HC_6H_4CO_2H + H_2O \quad .$$

Eine mit theoretischer Stromausbeute und fast ganz glatt an Bleianoden verlaufende elektrolytische Oxydation ist diejenige des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zu dem entsprechenden Hydrol [7]):

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH_2 + O \rightarrow [(CH_3)_2NC_6H_4]CHOH \quad .$$

Ob diese Entstehungsweise sekundärer aromatischer Alkohole eine allgemeinere Bedeutung besitzt, ist nicht bekannt.

---

[1]) Die nähere Theorie dieser Oxydationen, welche zu mehreren Oxydationsstufen führen können, ist in der oben (S. 311) gegebenen Theorie der analogen Verhältnisse bei der elektrolytischen Reduktion mit enthalten.

[2]) J. Slaboszewicz, Zeitschr. phys. Ch. 42, 343 (1903); vgl. auch E. Baur, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3732 (1901).

[3]) E. Merck, D. R. P. 118607 (1901).

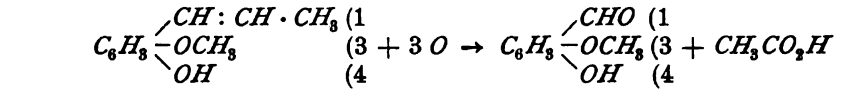
[4]) K. Elbs, Zeitschr. Elektroch. 2, 522 (1895).

[5]) H. Labhardt und R. Zschoche, Zeitschr. Elektroch. 8, 93 (1902)

[6]) J. Sebor, Zeitschr. Elektroch. 9, 370 (1903).

[7]) F. Escherich und M. Moest, Zeitschr. Elektroch. 8, 849 (1902).

Die teilweise Aboxydation längerer Seitenketten an aromatischen Kernen hat sich auch gelegentlich mit Hilfe der Elektrolyse durchführen lassen: so kann Isoeugenol ebenso wie z. B. durch Natriumsuperoxyd[1]) auch durch Elektrolyse in alkalischer Lösung zu Vanillin oxydiert werden[2]).



[1]) HAARMANN und REIMER, D. R. P. 93938 (1896).
[2]) F. VON HEYDEN NACHFLG. D. R. P. 92007 (1895).

Namenverzeichnis.

Abbott, H. 441.
Abegg, R. 47, 51, 58, 62, 83, 106, 341.
Abel, E. 216, 257, 349, 358, 360.
Ach, B. 338.
Acheson 229.
Acker, C. E. und A. E. 427.
Adolph, G. 410, 416, 417.
Ahrens, F. 340, 443.
Åkerberg, T. 482.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 410.
Amberg, R. 240.
Angeli, A. 491.
Armstrong, H. E. 471.
Arrhenius, S. 47, 51, 52, 80.
D'Arsonval 16.
Aschoff, K. 436.

Badische Anilin- und Sodafabrik 391, 394, 474.
Baillie, Th. B. 339.
Bamberger, E. 326, 327, 329.
Bancroft, W. 270.
Baum, J. 269.
Baur, E. 54, 131, 493.
v. Bayer, A. 471, 474.
Bazlen, M. 322.
Bechold, J. 94.
Becker, A. 93.
Becker, K. 322.
Behrens, A. R. 210.
Bein, W. 63, 410.
van Bemmelen, J. M. 156.
Bernfeld, J. 273.
Bernthsen, A. 322.
Berthelot, M. 342, 471, 474.
Berthollet 171.
Berzelius 36, 215.
Betts, A. G. 202, 203, 284, 285.
Billitzer, J. 92, 94, 114.
Biltz, A. 456.
Biltz, W. 92.
Bindschedler, E. 295.
Binz, A. 308.
Bischoff, H. 315, 360.
Blackmann, H. 226.
Le Blanc, M. 60, 63, 73, 74, 108, 143, 161, 162, 163, 164, 170, 172, 177, 179, 180, 187, 197, 221, 223, 236, 295, 388, 419, 420, 436, 468, 471.
Boddaerdt, R. J. 240.
Bodländer, G. 58, 107, 129, 281.
Boehringer, C. F. u. Söhne 319, 327, 328, 392, 462.
Boericke, F. 125, 342, 344.
Böttger 246.
Boettger, W. 58.
Borchers, W. 127, 264, 265, 285.
Bornemann, K. 191.
Bose, E. 37, 38, 106, 190, 257, 436, 458.
Boudouard, O. 209.
Bourgoin 479.
Brady, F. 329.
Brand, K. 318, 336, 337.
Brandeis, R. 382, 410.
Braun, L. 342.
Bredig, G. 42, 64, 82, 83, 129, 198, 200, 456, 471.
Brislee, F. T. 187, 347, 459.
Brochet, A. 222, 360, 488.
Brown, O. W. 252.
Browne, D. H. 252, 287.
Brühl, J. W. 54.
Brugnatelli 246.
Brunck, O. 209, 236, 239.
Brunner, E. 167.
Brunner, O. 492.
Brunner, Mond & Co. 293.
Buchner, M. 74, 326, 328.
Bugarski, St. 106, 121.
Bültemann, A. 320, 449, 481.
Bunsen, R. 137, 195, 227, 319, 387.
Burgess, Ch., 248, 252, 293.
Butters 280.

Canadian Copper Co. 287.
Le Carbone 229.
Cardew 16.
Carmichael 394.
Caro, H. 471.
Carpentier 16.
Carrara, G. 38.
Carrier, L. 427.
Caspari, W. A. 181, 189.
Castner, H. Y. 422. 423.
Castner Electrolytic Alkali Co. 426.
Castner-Kellner-Compagnie 425.
Centnerszwer, M. 38.
Le Chatelier, H. 209.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron 226, 394, 404, 443.
Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering 465.
Chilesotti, A. 174, 308, 320, 328, 335.
Christophle 246.
Ciamician, G. 54.
Classen, A. 231, 238, 243.
Clement, A. A. 332.
Coehn, A. 155, 181, 184, 187, 190, 199, 274, 315, 476.
Coffetti, G. 171, 194, 257, 463.
Coggeshall, S. 112.
Cohen, E. 10, 23, 204.
Colas u. Gérard 394.
Collins, E. 41, 204, 215, 229, 259.
Consolidierte Alkaliwerke Westeregeln 433.
Constam, E. J. 476.
Corbin 384.
Correns 150.
Cottrell, F. G. 167.
Coughlin, P. 442.
Crotogino, F. 125.
Crum Brown, A. 483.

Danneel, H. 202, 231,
Dannenberg, K. 181.
Darmstädter, F. 468.
Davy, H. 197.
Debray, H. 209, 285.
Déguisne, C. 84.
Denso, P. 209, 211, 226, 233, 236, 237.
Deprez 16.
Deville, H. St. Claire- 285.
Dießelhorst, H. 76.
Diethelm, B. 117.
Dittrich, M. 476.
Ditz, H. 436.
Dixon, A. 280.
Dolezalek, F. 141, 144, 145, 146.
Mc. Donald 394, 407, 408.
Dony-Hénault, O. 492.
Dorn 196.

Droßbach, G. P. 241.
Duclaux 93.
Durkee, F. 488.

Eberlein, V. 107.
Eckardt, M. 471.
Eckstein, K. 339.
Edison, Th. A. 153.
Egli, J. 273, 274.
Einthoven, W. 16.
Elbs, K. 141, 142, 202, 220, 296, 308, 314, 318, 322, 326, 327, 333, 334, 335, 336, 337, 440, 442, 457, 462, 466, 473, 475, 476, 482, 492, 493.
Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vormals Schuckert & Co. 192, 382.
Electrolytic Alkali Co. 394.
Elkington 246.
Elmore-Gesellschaft 264.
Engelhardt, V. 191, 373, 374, 375, 380.
Engels, C. 245.
Entz 141.
Erlwein, G. 280.
Escherich, F. 337, 493.
Euler, H. 116.
Exner, F. 240.

Fahlberg 410.
Faraday, M. 36.
Farbenfabriken, vorm. Bayer & Co. 466.
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning 318, 321, 322, 463, 468.
Farup, P. 254.
Faure 149.
Ferchland, P. 191.
Feußner 5.
Finckelstein, A. 220.
Findlay, A. 207.
Fischer, A. 240. 244.
Fischer, F. 142, 216, 224, 296.
Fischer, R. 220.
Fizzi 158.
Fölsing 96.
Foerster, F. 41, 138, 169, 183, 185, 188, 199, 200, 202, 203, 209, 210, 215, 216, 229, 251, 257, 258, 259, 260, 286, 290, 294, 308, 315, 348, 349, 351, 353, 354, 356, 360, 395, 434, 440, 452, 479, 480, 490.
Fogh, J. 42, 360.
Fontana, A. 463.
Foster, A. R. 475.
Frank, A. 322.
Franke 19.
Franke, R. 265.
Fraunberger, F. 116, 194, 195, 221, 223.
Fredenhagen, C. 128, 129, 220.
Freudenberg, H. 234, 236, 240, 241.
Freundlich, H. 92.
Friedberger, O. 450, 473, 475, 489.
Friedemann 94.
Frießner, A. 245, 322, 446, 452, 470.
Fromm, O. 118, 203, 211, 248, 290, 292.
Fromme, C. 187.
Fuchs 162.
Funk, R. 207, 294.

Gahl, R. 145, 182.
Gattermann, L. 326, 332.
Gauß, W. 62.
Gerard 12.
Gesellschaft Volta 402.
Getman, F. 54.
Gibbs, Willard 120.
Gibbs, Wolcott 231.
Giorgis, G. 320.
Girard 229.
Glaser, F. 222, 418, 419, 421.
Glaser, L. 163, 177, 180, 201, 284, 290, 458, 459.
Gläser, M. 155.
Gläßner, A. 131.
Göttig, Chr. 248.
Goldschmidt, Hans 35, 74, 282.
Goldschmidt, Heinrich 326.
Goldschmidt, Th. 282.
Gooch, F. A. 240. 436.
Goppelsröder 492.
Gouy 200.
Graham, Th. 92, 200.
Gräfenberg, L. 127, 191.
Grätz, R. 23, 225.
Mc. Gregor, J. G. 66.
Grinberg, S. 222, 360, 387, 490.
Guarini 68.
Günther, E. 265, 289.
Günther, O. 138, 202, 290.
Gurwitsch 427.
Gutbier, A. 94.
Guye, Ph. 73, 397.
Gyr, K. 351, 434.

Haagn, E. 145.
Haarmann u. Reimer 494.
Haas, M. 379.
Haber, F. 34, 38, 107, 125, 129, 135, 169, 170, 188, 189, 191, 197, 198, 199, 200, 202, 208, 222, 249, 267, 270, 275, 286, 297, 301, 302, 305, 306, 307, 312, 326, 327, 329, 333, 360, 384, 387, 394, 419, 425, 427, 459, 490.
Hagenbach, A. 308.
Hahn, O. 42.
Hallwachs, W. 18.
Hambuechen, C. 248, 252, 293.
Hamilton, E. M. 280.
Hamonet, J. 482, 485.
v. Hansen, A. 476.
Hantzsch, A. 54, 138.
Hardy, W. B. 92.
Hargreaves u. Bird 394, 4
Hartmann u. Braun 16,
Hasse, E. 292.
Hassel, C. 476.
Häußermann, C. 66, 326, 4
417.
Haydn 271.
von Hayek, H. 466.
Heathcote, H. L. 220.
v. Hefner-Alteneck 27.
Heiberg, M. E. 257.
Heim, C. 141.
Heimrod, G. W. 9, 41, 20
215, 259.
v. Helmholtz, H. 47, 52, 8
97, 120, 160, 161, 177, 1
Hempel, W. 42, 394.
Hendrixon, W. S. 308.
Henry, V. 92, 93.
Heräus, W. C. 192, 225.
Heringa, J. 462.
Hermite 375.
Herz, W. 440, 442.
v. Heyden's, F. Nachfolge
494.
Heydweiller, A. 12, 85.
Hibbert, E. 320.
Hibbert, W. 158.
Hicks 293.
Hisinger 36.
Hittorf, W. 46, 65, 219, 220,
221, 277.
Hofer, H. 443, 457, 477, 480,
481, 483, 484, 485, 486.
van 't Hoff, J. H. 47, 48, 51,
129, 134.
Hoffmeister, H. 66.
Hofmann, H. O. 270.
Hoitsema, C. 200.
Holborn, L. 63, 75, 76.
Hollard, A. 237, 244.
Holzt 23.
Hopfgartner, K. 62, 66.
Höpfner, C. 274, 287, 293.
Hospitalier, M. 158.
v. Hübl 203, 259.
Hutchison C. T. 270.

Ihle, R. 135, 136, 323.
Ikeda, K. 456.
Imhoff, P. 316.
Immerwahr, Cl. 341.
Inglis, J. K. 127, 135.
Isenburg, A. 296.

Jäger, W. 10.
Jahn, H. 62, 63, 83, 121, 164, 168, 481.
Jakoby 246.
Jakowkin, A. 124, 342, 348, 349.
Jannasch, P. 436.
Johnson, W. Mc. A. 252.
Jones, H. 54.
Jordis, E. 92, 93, 247, 254.

Jorre, F. 349, 351, 354, 395.
Jungner, W. 153, 159.

Kahle, K. 10.
Kahlenberg, L. 38, 249.
Kanter, E. H. 92.
Kapp, G. 23.
Kaufmann, H. 336.
Kaufman, L. 34.
Kehrmann, F. 465.
Kekulé, A. 483.
Keller, K. 273,
Kellner, K. 376, 424.
Kempf, Th. 477, 492.
Kerschaw, J. B. C. 201.
Kettembeil, W. 197, 420, 427.
Kiliani, M. 265, 290.
Kirchhoff, G. 17.
Klappert, E. 334.
Klapproth, W. 243.
Knecht, E. 320.
Knopp, W. 342.
v. Knorre, G. 390, 476.
Knüpffer, C. 129.
Koelichen, K. 235, 488.
Kohlrausch, F. 9, 12, 14, 54, 63, 75, 76, 79, 80, 84, 85, 200, 203, 436.
Kolbe, H. 443, 477, 483, 490.
Komppa, G. 484.
Kölitz, E. 436.
Königswerter 23.
Kopp, O. 314, 333.
Körner, Th. 96.
Kossuth, H. 433.
Köster, J. 245.
Kratz, K. 482.
Kremann, R. 191.
Kretzschmar, H. 349, 351, 353, 356, 428, 429.
Krull, F. 159.
Küster, F.W. 194, 240, 436, 487.

Labendzinski, St. 83.
Labhardt, H. 493.
Lagutt, J. 327.
Landolt, H. 375.
Lang, W. 462.
Langbein, G. 245, 251, 262.
Mc. Lauchlan, W. H. 342.
Laurie, A. P. 209.
Lecher 224.
Lederlin, P. 384.
Lenz, O. 200, 274.
Lessing 127.
Leuchtenberg, M. Herzog von 268.
Levi, M. G. 221, 223.
Lewis, G. N. 202.
v. d. Linde, R. 131.
Lindeck, St. 5, 10, 208.
Linder, S. E. 92.
van Linge, H. 210.
Liebenow, C. 143, 146.
Liebmann, L. 492.
Löb, W. 62, 113, 310, 326, 327, 328, 329, 332, 334, 482.
Loebe, R. 442.
Lonnes, C. 180.
Loew, O. 456.
Lorenz, R. 38, 138, 218, 220, 295, 360, 377.
Lottermoser, A. 92, 93.
Lowry, T. M. 471.
Luckow, C. 231, 295, 323.
Luggin, H. 188.
Lunge, G. 375, 394.
Luther, R. 113, 127, 129, 136, 184, 191, 213, 216, 341, 347, 349, 358, 459.

Magnus, G. 205.
Maltby, M. E. 79.
Marchese 264.
Margosches, B. M. 436.
Marie, C. 318, 339.
Marshall, H. 464, 471.
Matthes u. Weber 394, 405.
Maximowitsch, S. 293.
Mayer, A. 92.
Medway, H. F. 240.
Meidinger 110.
Mennicke, H. 282.
Merck, E. 336, 340. 493.
Merzbach, A. 462.
Meves, W. 440.
v. Meyer, E. 92.
v. Miller, O. 33.
v. Miller, W. 483, 484, 485, 486.
Möbius 275.
Moeller, G. 471.
Moest, M. 337, 457, 463, 477, 480, 481, 486, 493.
Moissan, H. 359.
Moore, R. W. 328.
Mott, W. R. 224.
Mugdan, M. 157, 220, 471.
Mulder, E. 462.
Müller, E. 61, 135, 136, 169, 181, 182, 183, 185, 186, 188, 217, 308, 315, 316, 322, 324, 325, 344, 348, 349, 353, 356, 359, 360, 438, 442, 444, 450, 452, 455, 457, 458, 467, 473, 475, 489.
Müller, W. J. 220.
Müller v. Berneck, R. 456.
Mulliken, S. G. 487.
Murray, 246.
Murray, T. S. 478, 480.
Muthmann, W. 116, 194, 195, 221, 223.
Mylius, F. 118, 203, 207, 210, 211, 248, 290, 292, 294.

Nahnsen, G. 290, 292.
Naumann, K. 314, 336, 339.
Neisser, M. 94.
Nernst, W. 11, 38, 47, 51, 54, 62, 67, 83, 85, 103, 104, 106, 108, 111, 114, 127, 133, 134, 143, 163, 170, 171, 180, 184, 188, 189, 199, 208, 237, 436, 458, 459.
Neumann, B. 116. 117, 195, 231, 266, 287.
Neumann, E. 187.
Niethammer 12.
Nissenson, H. 237, 243, 244.
Norden, K. 153, 224.
Noyes, A. A. 62, 63, 80, 81, 332, 342.
Nübling, R. 220, 284, 296.

Oberer, E. 131, 464.
Oechsli, W. 452, 490.
Österreichischer Verein für chem. und metallurgische Produktion in Aussig 410, 416.
Oettel, F. 41, 42, 235, 241, 315, 319, 360, 365, 374, 375, 377, 379, 380, 383, 390, 482.
Ogg, A. 237.
Osaka, Y. 184, 190.
O'Shea 293.
Ost, H. 243.
Ostwald, W. 42, 47, 51, 58, 67, 82, 97, 108, 112, 113, 122, 140, 143, 171, 184, 187, 199, 203, 208, 220, 315, 348, 457.
Outhenin Chalandres fils u. Co. 394.
Overbeck, A. 176.

Palmaer, M. 111.
Pannain, E. 488.
Paschen, F. 112.
Paterno, E. 488.
Pauli, H. 428.
Paweck, H. 238, 239, 240.
Perkin, F. M. 238, 240, 463.
Perrin, J. 92.
Peters, R. 129, 134.
Petersen, J. 477, 481, 483.
Petit, J. 222.
Pfannhauser, W. 201, 245, 251, 254.
Pfeffer 48.
Pfeffermann, E. 339.
Philipps 141.
Piccini, A. 320.
Pick, W. 297.
Pickersgill, M. 465.
Picton, H. 92.
Piguet, A. 185, 188, 479, 480.
Plank, M. 106.
Planté, G. 149, 152.
Poggendorf, J. C. 187, 200, 203, 205, 297.
Pollack 225.
Precht, H. 392.
Price, T. S. 471.
Pückert, M. 390.
Pukall, W. 74.
Puls, K. 462.

Quincke, G. 88, 89.

Raoult, F. M. 50, 249.
Regelsberger, F. 467.

Reinders, W. 176, 208.
Reindl, L. 338.
v. Reiß, M. A. 243.
Resenschenk, F. 94.
Reuter, M. 197.
Reynolds 38.
Rhodin, G. A. 425.
Richards, J. W. 425.
Richards, Th. 9, 37, 40, 41, 113, 202, 206, 215, 259.
Richarz, F. 180, 446, 471, 472, 474.
Ringer, W. E. 204.
Ritter 462.
Rixon, F. W. 202.
Roberts-Austen, W. 248.
Roeber, E. F. 157.
Roever, F. 96.
Rohde, A. 333.
Roloff 51.
Root, J. E. 236.
Roseleur 250.
Rostosky, L. 159, 394.
Roth, W. 342.
Rudolphi, M. 83.
Rüdorff, F. 231.
Rühlmann 23.
Ruer, R. 222.
Ruß, R. 135, 188, 189, 301, 306, 307.

Sack, M. 197, 198, 419, 459.
Sackur, O. 106.
Salkowsky, H. 277.
Salomon, E. 476.
Salzbergwerk Neu-Staßfurt 407, 466.
Salzer, F. 476, 481, 482.
Samartani 68.
Sammet, G. V. 80, 81, 341, 349.
Sand, H. 174, 240.
Sand, J. 349, 358.
Sauer, L. 112, 113.
Schaum, R. 131.
Scheurer-Kestner 488.
Schick, K. 170.
Schlundt, H. 38.
Schmidt 23.
Schmidt, O. 192.
Schmitt, J. 310.
Schmitz, K. 336, 337.
Schmucker 241.
Schnabel, C. 264.
Schoop, M. U. 192.
Schoop, P. 137, 141, 191, 375.
Schöne, G. 210.
Schönherr, O. 457, 472, 473.
Schrader, A. 66.
Schuckert & C. 192, 382.
Schultze, H. 92.
Schwab, F. J. 269.
Schwerin, Graf B. 95.
Sebor, J. 492, 493.
Seidel, O. 41, 201, 203, 215, 258, 259.
Seidensticker, J. 342.
Senn, H. 202, 284, 285, 294.
Setschenow, J. 342.
Sheldon 159.
Sieg, E. 141, 153.
Siegrist, J. 173.
Siemens, A. 199.
v. Siemens, W. 5, 9, 246.
Siemens & Halske 14, 19, 282, 376, 466.
Sieverts, A. 375.
Silbermann, F. 327.
Skrabal, A. 293.
Skirrow, F. W. 457.
Slaboszewicz, J. 493.
Smale, F. J. 177.
Smith, Edgar F. 231, 237, 475.
Smith, J. F. 462.
Smith, W. A. 82.
Société Chimique des Usines du Rhône 440.
Sokolow, A. P. 179, 188.
Soldati 158.
Soller, M. 467.
Solvay & Co. 421.
Specketer, H. 438.
Spence & Sons, P. 321.
Spitzer, F. 117, 171, 234, 253, 325.
Sprösser, L. 228, 369.
Stadion, Graf 490.
Steele, B. D. 62.
Steiner, O. 410, 415, 416, 418.
Steiner, P. 342.
v. Steinwehr, H. 79, 80, 240.
Stern, M. 339.
Stockmeier, H. 245.
Stodel 92.
Stöckhardt 23.
Straneo, P. 316.
Stramer, W. 254.
Straßer 182.
Street 229.
Street, E. A. G. 316.
Streintz, F. 5, 144.
Strengers, Th. 204.
Stroof 394.
Stull, W. N. 37.
Le Sueur 394.
Sulc, O. 462.
Suler, Ber 325.
Sullivan, E. C. 125.

Tafel, J. 183, 314, 317, 323, 335, 336, 337, 338, 339, 340.
Tanatar, S. 191, 324, 462.
Tardy, A. 73, 399.
Teeple, J. E. 442.
Tessarin, U. 38.
Thatcher, O. T. 446, 452, 456, 469.
Thiel, A. 294.
Thoma, M. 200.
Thomsen, J. 351.
Thomson 120.
Thompson, S. 23, 274.
v. Tiesenholt, W. 353.
Tolloczko, St. 38.
Töpfer, H. V. 199.
Torrente, M. 280.
Tower, O. F. 133.
Traube, M. 180, 471.
Traube, W. 456.
Tudor 152.
Tuttle, K. 277.

Umbreit & Matthes 138.
Ulke, Titus 264.
Ulmann, C. 203.
Ulsch, K. 308, 323.
Uslar, M. 280.

Vagt, A. 54.
Villeroy & Boch 74, 468.
Villinger, V. 471, 474.
Vogel, A. 308.
Volckmar 149.
Völlmer 196.
Volta 97, 109.
Vortmann, G. 231, 323, 437.

Waddell 141.
Walker, J. 419, 483.
Walker, W. H. 382.
Walden, P. 37, 38, 54, 82.
Warburg, E. 38.
Weber, J. 183, 308, 315, 325.
Wehrlin, H. 169, 360.
Weinschenk, A. 338.
Werner, A. 54.
Westhaver, J. B. 126, 459.
Wiedemann, G. 88.
Wilsmore, T. M. 114, 196.
Winkler, Cl. 238, 239.
Winteler, F. 490.
Wogrinz, A. 335.
Wohlwill, E. 216, 223, 266, 268, 277.
Wohlwill, H. 217, 360.
Wöhler, L. 190.
Wolff, O. 19.
Wolmann, L. 237.
Wright 246.
Wünsche, A. 433.
Wurtz 486.

Zacharias, J. 23, 141.
Zechlin 325.
Zellner, J. 227.
Zorn 324.
Zschoche, R. 493.

Sachverzeichnis.

Acetamid, el. Reduktion 339.
Aceton, el. Reduktion 337.
Acetylen, Entstehung an der Anode 483.
Acheson-Graphit 229.
Acker-Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkali 427.
Adipinsäure 489.
Akkumulatoren 140.
Alkaliamagam, Entstehung an der Kathode 197 — Potentiale der A. 419 — Zersetzung der A. durch Wasser 419, 420.
Alkalibromide, Elektrolyse der A. 428.
Alkalichloridlösungen, Polarisationsspannung 377.
Alkalichloridelektrolyse mit Kohlenanoden 369 u. ff., 388 — Verlauf der A. ohne Diaphragma in alkalischer Lösung 365 u. ff. — Verlauf der A. ohne Diaphragma in angesäuerter Lösung 364 — Verlauf der A. ohne Diaphragma in neutraler Lösung 362, 363.
Alkalicyanide, Verhalten bei der Elektrolyse 234, 488.
Alkaligewinnung bei der Chloridelektrolyse 390, 391 — nach dem Acker-Verfahren, s. dieses — nach dem Diaphragmenverfahren, s. dieses — nach dem Glockenverfahren, s. dieses — nach dem Quecksilberverfahren, s. dieses.
Alkalihalogenide, Zersetzungsspannungen 438.
Alkalijodide, Elektrolyse der A. 434.
Alkalisalze, Dissoziationsgrad 83 — anodisches Verhalten gemischter A. bei der Elektrolyse 485.
Alkalisulfide, Verhalten bei der Elektrolyse 488.
Alkohole, Verhalten aliphatischer, an der Anode 492.
Aluminiumanoden, hohe Polarisierbarkeit 224.
Ameisensäure und ihre Salze, Verhalten bei der Elektrolyse 451, 454, 481.
p-Aminophenol 332.
p-Aminophenolsulfosäure 332.
Ammoniumsalze, Dissoziationsgrad 83.
Ampere 9.
Amperemeter (Strommesser) 13 u. ff.
Amperestunde 9.
Anilin 327, 328, 335.
Anilinschwarz 492.
Anionen 45 — Entladung von A. 458.
Anker der Dynamomaschine 25.
Anode 36.
Anoden, lösliche 205 — teilweise lösliche 205 — unlösliche 205 — Einfluß mechanischer Bearbeitung auf die Löslichkeit von A. 207 — Elektrolyse mit löslichen 206 — Entstehung mehrerer Arten von Jonen aus löslichen A. 212 — Verhalten unreiner A. bei der Auflösung 211.
Anodenmaterial, Einfluß des A. auf el. Oxydationen 448.
Anodenschlamm 206, 211 — der Bleiraffination 285 — der Goldraffination 279, 280 — der Kupferraffination 265, 267, 273 — der Nickelraffination 286 — der Silberraffination 277 — der Zinkraffination 292.
Anthrachinon 463, 467.
Antimon, elektroanalytische Bestimmung 243.
Antimon, explosives 204.
Äquivalent-Leitvermögen 77.
Aromatische Nitroverbindungen, el. Reduktion 326.
Asbestdiaphragmen bei der Chloridelektrolyse 408.
Äthan, Entstehung aus Acetaten 478.
Äthylen, Entstehung an der Anode 482, 483.
Azobenzol 314, 330, 335.
Azofarbstoffe, Verhalten bei der el. Reduktion 334.
Azokörper, Entstehung gemischter 334.
Azoverbindungen, allgemeine Darstellungsweise 331.
Azoxyanisol 329.
Azoxybenzol 328, 329, 332, 335.

Badspannung 70.
Bäderanordnung für Galvanostegie und Galvanoplastik 247.
Baryumchlorat, Darstellung 385.
Basen, Dissoziationsgrad 84.
Benzhydrol 337.
Benzpinakolin 337.
Benzoësäure, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
Benzophenon, el. Reduktion 318, 337.
Bernsteinsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 483, 484.
Bewegung des Elektrolyten, Einfluß der B. auf den Verlauf von Elektrolysen 173.
Bezugselektroden 112, 115, 116.

Bleichlauge, Aktivierung von B. 375 — Chromatzusatz bei der Herstellung von B. 375 — Darstellung durch Elektrolyse von Chlornatriumlösung 373 u. ff. — Darstellung durch elektrolytisch erzeugtes Chlor 373, 409 — Herstellung mit dem Kellnerschen Apparat 376 — Herstellung mit dem Haas-Oettelschen Apparat 379 — Herstellung mit dem Schuckertschen Apparat 382 — Salz- u. Energieverbrauch bei der Herstellung von B. 374.
Blei, elektroanalytische Bestimmung 245 — geschmolzenes, als Kathode bei der Chloridelektrolyse 427.
Bleikathoden, Präparierung von B. 336.
Bleiraffination 284.
Bleisammler 141 — Abhängigkeit der EMK des B. von der Säurekonzentration 144 — Beziehung zwischen Gewicht u. Kapazität 153 — Einbau der Platten im B. 150 — Entlade- u. Ladekurve 145 — Formierung nach PLANTÉ 149, 152 — Formierung gepasteter Platten 150 — Großoberflächenplatte 152 — Herstellung mit gepasteten Platten 149 — innerer Widerstand 145 — Kapazität 146 — Klemmenspannung 145 — zulässige Lade- u. Entladestromstärke 151, 152 — Nutzeffekt 147 — Reinheitsgrad der Schwefelsäure für den B. 148 — Selbstentladung 147 — Sulfatierung 148 — Temperaturkoeffizient 144 — für Traktionszwecke 153 — Vorgänge bei der Entladung und Ladung 142.
Bleisuperoxyd als Anodenmaterial 226 — Darstellung aus Bleioxyd 443 — Darstellung aus Blei 295 — katalytische Wirkungen des B. bei el. Oxydationen 450, 467.
Bleiweiß, Darstellung 295.
Blei, Verhalten bei anodischer Polarisierung 214, 217, 220.
Brennstoffelemente 127, 140.
Brom, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — technische Gewinnung durch Elektrolyse 432.
Bromentladung an glattem Platin 345.
Bromoform 442.
Bromate, chemische Entstehung der B. 352 — Entstehung bei der Bromidelektrolyse 429 u. ff. — technische Darstellung der B. 432.
Brownesches Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfernickellegierungen 288.
Bunsensches Element 137.
Buttersaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.

Calciumchlorat, Darstellung C. 385.
Carosche Säure 471, 475.
Cerisulfat 463.
Chemisches Gleichgewicht 54.
Chemische Ketten 128.
Chinhydron, Elektrodenpotentiale bei der Reduktion und Oxydation von C. 303.
Chlor, Einwirkung auf Alkalien 349, 351 — Herstellung von flüssigem C. 391 — Hydrolyse des C. 349.
Chloral 443.
o-Chloranilin 332.
p-Chloranilin 332.
Chloratbildung, anodische 357.
Chlorate, chemische Entstehung der C. 352 — Entstehung der C. durch Elektrolyse 362 u. ff. — technische Herstellung der C. 382 u. ff.
Chlorentladung an glattem Platin 344.
Chlorgewinnung 391 — nach dem Acker-Verfahren, s. dieses — nach dem Diaphragmenverfahren, s. dieses — nach dem Glockenverfahren, s. dieses — nach dem Quecksilberverfahren, s. dieses.
Chlorierung organischer Verbindungen 391, 440.
Chlorige Säure, Verhalten bei der Elektrolyse 490.
Chlorkalium, Reinheit u. Reinigung des technischen C. 392.
Chlornatrium, Elektrolyse von geschmolzenem C. 427 — Reinheit u. Reinigung des technischen C. 393.
Chlorpentan 486.
Chlorsäure, Entstehung der C. bei der Elektrolyse der Salzsäure 387.
Chlorstickstoff 443.
Chrom, Abscheidung aus wässeriger Lösung 195 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 219.
Chromatzusatz zur Verhinderung von Reduktion 316.
Chromgelb, Darstellung 295.
Chromosalze, Darstellung 319.
Chromsäureelement 137.
Chromsäure, Regeneration der C. 467.
Clarksches Element 10.
Compensationsverfahren nach POGGENDORFF 19, 97.
Coulomb 9.
Coulombzähler 23.
Coulometer 40.
Cyanalkalien, Verhalten bei der Elektrolyse 234, 488.
Cyanate, Entstehung aus Cyaniden 488.
Cyanidlaugerei von Golderzen 281.

Dampfdruck von Lösungen 49.
Dampfkraft als Triebkraft für Dynamomaschinen 33.
Daniellsche Ketten, allgemeines Verhalten der D. 109.
n-Dekandikarbonsäure 484.
Depolarisatoren bei Elektrolysen 175, 299.
Depolarisatoren in galvanischen Elementen 136, 137.
Dialyse 91.
Diaphragmen, alkalibeständige 74 — Durchlässigkeit von D. 73 — elektrischer Widerstand von D. 74 — Porosität von D. 73 — säurebeständige D. 74.
Diaphragmenapparat von MC. DONALD zur Chloridelektrolyse 408 — D. mit Laugenfluß von der Anode zur Kathode 407 — D. von HARGREAVES & BIRD zur Chloridelektrolyse 408.

Diaphragmenverfahren zur Herstellung von Chlor und Alkali 390, 394 — Ausführungsart, Griesheimer Verfahren 405 — Betrieb mit unangreifbaren Anoden 401, 404 — Betrieb mit Kohlenelektroden 402 — Einfluß der Diffusion 399 — Einfluß der Stromdichte 401 — Einfluß der Temperatur 401 — Eisenoxyduloxydanoden 404 — Entwickelung des D. 394 — Stromausbeute an Alkali beim D. 395 u. ff., 400 — Stromausbeute an Chlor 401 — Reinheit des entstehenden Chlors 403, 406 — Reinheit der erzielten Alkalien 407 — Wirkung der Elektroosmose beim D. 399 — Zementdiaphragmen 394, 405.
Dielektrizitätskonstante 90 — Werte der D. für einige Flüssigkeiten u. festen Körper 91.
Diffusion 48.
Diffusionsvorgänge beim Diaphragmenverfahren 399 — D. an polarisierten Elektroden 167.
Diphenylmethan 337.
Dissoziationsgrad, Änderung des D. durch andere Elektrolyte 55 — Änderung des D. mit der Temperatur 85 — Ermittelung des D. 54, 80. — D. verschiedener Verbindungsreihen 83 — D. des Wassers 85.
Dissoziationskonstante des Wassers 86.
Dithionat 452, 470.
n-Dodekandikarbonsäure 484.
Doppelschicht, elektrische 99.
Drehspulengalvanometer nach DEPREZ-D'ARSONVAL 15.
Drehspuleninstrumente 15.
Dynamomaschine, Anordnung der D. 25 — D. für Galvanostegie und Galvanoplastik 247 — Grundprinzip der D. 24 — Wirkungsgrad der D. 31 — Wirkungsweise der D. 26.
Dyne 11.

Einstellungsgeschwindigkeit von Oxydationspotentialen 136.
Ein-Volt-Element 10.
Eisen, elektrolytische Herstellung von reinem E. 293 — passiver und aktiver Zustand 220 — Verhalten löslicher Anoden aus E. 214 — Wasserstoffgehalt des elektrolytisch abgeschiedenen E. 200.
Eisenoxyduloxyd als Anodenmaterial 226, 404.
Eisensammler, Beziehung zwischen Gewicht und Kapazität 159 — Einrichtung des E. nach EDISON 153 — Entlade- u. Ladekurve des E. 158 — Nutzeffekt des E. 158 — Temperaturkoeffizient des E. 155 — Vorgänge bei der Entladung und Ladung im E. 155.
Eisensaure Salze 297.
Elektrische Doppelschicht 99.
Elektrische Energie 1.
Elektrisches Verhalten von Suspensionen 88, 90.
Elektrischer Widerstand 4 — Messung des e. W. 21.
Elektrizität, materielle Natur der E. 52 — positive und negative 3 — statische 2 — strömende 2.
Elektrizitätsmenge 1, 4.
Elektrochemisches Äquivalent 39.
Elektrode 36.
Elektroden, Diffusionsvorgänge an polarisierten E. 167 — Polarisierung von E. 165 — Verarmungserscheinungen an polarisierten E. 167.
Elektrodenpotentiale, Bestimmung d. E. während Stromdurchganges 169 — Beziehungen der E. zur Stromdichte 168 — E. bei der Zersetzungsspannung 162.
Elektrolyse, allgemeiner Mechanismus der E. 69.
Elektrolyt 37.
Elektrolytgold, Reinheit des E. 280.
Elektrolytische Dissoziation 54.
Elektrolytischer Lösungsdruck 99. — das Maß der freien, chemischen Energie 120.
Elektrolytische Oxydation 444.
Elektrolytische Potentiale 116.
Elektrolytische Reduktion 298.
Elektrolytische Vorgänge, Geschwindigkeit von e. V. 170.
Elektrolytkupfer, Reinheit des E. 273.
Elektrolytnickel, Reinheit des E. 289.
Elektromotorische Kraft 6 — Bestimmung der EMK 19, 97.
Elektronen 52.
Elektroosmose 87 — Anwendung der E. in der Gerberei 96 — E. beim Diaphragmenverfahren 399 — Theorie der E. 89.
Element, Bunsensches 137 — Chromsäure- 138 — Grovesches 137 — Kupron- 138 — Leclanché- 139 — Meidingersches 110.
Elmoresches Verfahren 263.
Energieausbeute 70.
Erdalkalisalze, Dissoziationsgrad 83.
Erg 11.
Essigsaure Salze, Verhalten bei der Elektrolyse, s. Kaliumacetat 477.
Estersäuren, Verhalten der Kaliumsalze der E. bei der Elektrolyse 483.

Fällung eines Metalles durch ein anderes 118, 248.
Faradaysches Gesetz 36, 47, 53.
Ferricyankalium 466.
Ferrosalze, Darstellung 319 — elektromotorisches Verhalten der F. 128.
Flüssigkeitsketten 105.
Fluor, Darstellung 359 — Verhalten gegen Wasser 348.
Formierung des Bleisammlers nach PLANTÉ 149 — der Großoberflächenplatte im Bleisammler 152 — der gepasteten Platten des Bleisammlers 150.
Freie Energie 120.

Galvanische Elemente, Beziehung der EMK der g. E. zur Wärmetönung ihrer chemischen Vorgänge 121 — chemische Vorgänge in g. E. 101, 120, 122 — EMK der g. E. 101 — osmotische Theorie der g. E. nach NERNST 98 u. ff. — Natur der g. E. 97 — von g. E. gelieferte Stromstärke in Beziehung zur Geschwindigkeit ihrer chemischen Vorgänge 136 — Temperaturkoeffizient 121.
Galvanische Metallniederschläge, Porosität der g. M. 250.
Galvanisieren durch Eintauchen 248.
Galvanoplastik 246, 256 — Arbeitsweise bei der G. 261.
Galvanostegie 245, 247.
Gasanalytische Verfolgung von Elektrolysen 42.
Gasadsorbtion an Elektroden 188.
Gasgesetze 48, 49.
Gasketten 125.
Gaskonstante 48.
Gaskraftmaschine zum Antrieb von Dynamomaschinen 33.
Gefällsdraht 8.
Gefrierpunkt von Lösungen 49.
Gefrierpunktserniedrigung durch Elektrolyte 51.
Gepastete Platten im Bleisammler 149.
Gerberei, elektrische 96.
Geschwindigkeit elektrischer Vorgänge 170.
Gießbarmachen des Tons 94.
Gleichgewicht, chemisches 54.
Gleichgewichtskonstante 55.
Glockenverfahren zur Herstellung von Chlor u. Alkali 390, 409 — erreichbare Alkalikonzentration 415 — Ausführung 416, 417 — Badspannung 416 — Einfluß des Anodenmaterials 412, 418 — Entstehung der Grenzschicht 411 — Stromdichte 415 — Stromausbeute 412, 417 — Temperatur 416.
Glutarsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 484.
Gold, galvanische Überzüge von G. 254 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 216, 223, 277, 278.
Goldabscheidung aus Platinlösungen 280.
Goldgewinnung aus Cyanidlösungen 281.
Goldraffination, Anodenschlamm bei der G. 279, 280 — Ausführung der G. 280 — Stromausbeute bei der G. 279 — Stromdichte bei der G. 277 — Verhalten von Goldanoden bei der G. 277, 278.
Graphitanoden, Chemisches Verhalten der G. 230 — Herstellung von G. 229.
Griesheimer Verfahren 405.
Grovesches Element 137.
Gülchersche Thermosäule 24.

Haas-Oettelscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 379.
Halbdurchlässige Membran 48.
Halogene, elektromotorisches Verhalten der H. 123 — Löslichkeit der H. in Halogenidlösungen 342 — Löslichkeit der H. in Wasser 341 — Potentiale der H. 125 — quantitative Bestimmung u. Trennung der H. durch Elektrolyse 436 u. ff. — umkehrbare el. Abscheidung der H. 343.
Halogenate, chemische Entstehung der H. 351.
Halogenatbildung, Möglichkeit primärer H. bei der Elektrolyse 357, 435 — sekundäre H. bei der Elektrolyse 355, 435.
Halogensauerstoffverbindungen, el. Reduktion der H. 359.
Halogenwasserstoffsäuren, Zersetzungsspannungen der H. 436.
Harnsäure, el. Reduktion der H. 338.
HERMITES Verfahren zur Elektrolyse von Meerwasser 375.
n-Hexadekandikarbonsäure 484.
Hintereinanderschaltung 8.
Hitzdrahtinstrumente 16.
HÖPFNERS Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfernickellegierungen 287 — der Kupfergewinnung 274 — der Zinkgewinnung 293.
Hydrazobenzol 314, 330, 331, 335.
Hydrazone, el. Reduktion der H. 339.
Hydrazoverbindungen, allgemeine Darstellungsweise der H. 331.
Hydrierung ungesättigter Säuren 339.
Hydrogel 92.
Hydrolyse des Chlors 349.
Hydrosol 92.
Hydrosulfite, Darstellung 322.
Hydrouracil 338.
Hydroxyde, Darstellung aus löslichen Anoden 295 — Entstehung von H. an der Kathode 196.
Hydroxylamin, Darstellung 324.
Hypobromite, Entstehung bei der Bromidelektrolyse 428 — Hydrolyse der H. 351 — primäre el. Oxydation der H. 356, 431.
Hypochlorite, Höchstwerte der Konzentration der H. bei der Elektrolyse 364, 381 — Hydrolyse der H. 351 — Möglichkeit der primären el. Bildung der H. 354, 358 — Verhalten bei der Elektrolyse 356 — Zersetzungsspannung der H. 361.
Hypohalogenite, Entstehung der H. 348 — Entstehung der H. durch Elektrolyse 355 — Sauerstoffentwicklung der H. 353, 375.
Hypojodite, Entstehung der H. bei der Jodidelektrolyse 435 — Hydrolyse der H. 351.
Hyponitrite, Entstehung bei der el. Reduktion der Nitrite 325.

Indium, elektrolytische Abscheidung 294.
Ionen 45, 53 — Erkennung der Art der I. eines Salzes 65 — isomere Umwandlung von I. 300, 444, 460 — unabhängige Wanderung der I. 79 — Vorhandensein freier I. 47 — Wanderungsgeschwindigkeit der I. 59, 61.
Ionenprodukt des Wassers 86.

Isomere Umwandlung von Ionen 300, 444, 460.
Isopropylalkohol 337.
Isopropylamin 339.

Jod, Einwirkung auf Alkalien 351 — Elektrodenpotentiale bei der Reduktion u. Abscheidung von J. 303 — quantitative Bestimmung neben Brom u. Chlor 439.
Jodate, chemische Entstehung der J. 352 — Darstellung der J. 436 — Entstehung der J. bei der Jodidelektrolyse 435.
Jodoform 440.
Joule 10.
Joulesches Gesetz 12.

Kadmium, elektroanalytische Bestimmung 233, 236, 243.
Kadmium-Element 10.
Kadmiumraffination 294.
Kadmiumchlorid, Dissoiationsgrad 84.
Kalilauge, Konzentrierung bei der Elektrolyse mit Diaphragma 66.
Kaliumacetat, Elektrolyse des K. 477 — Einfluß des Anodenmaterials auf die Elektrolyse des K. 479 — Einfluß des OH' auf die Elektrolyse des K. 478 — Elektrolyse in Gegenwart fremder Neutralsalze 480.
Kaliumbichromat, Darstellung aus Kaliumchromat durch Elektrolyse 66.
Kaliumchlorat, Darstellung 384.
Kaliumchlorid, Elektrolyse des K. s. Alkaligewinnung und Chlorgewinnung — Reinheit und Reinigung des technischen K. 392.
Kaliumsalze der Estersäuren, Verhalten bei der Elektrolyse 483.
Kalomelelektrode 112.
Kalorie, Beziehung der K. zum Joule 11.
Kapazität galvanischer Elemente 43.
Kapillarelektrometer 98.
Kapronsaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
Katalysatoren 135.
Katalytische Wirkungen des Anodenmaterials 450 — des Kathodenmaterials 308, 309 — im Elektrolyten gelöster Stoffe auf Oxydationen 456.
Kataphorese 87.
Kationen 45.
Kathode 36.
Kathodenauflockerung 198.
Kathodenmaterial, katalytische Wirkungen des K. 308, 309.
Kathodenzerstäubung 198.
Kathodische Metallniederschläge, Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen 203 — Beschaffenheit der k. M. bei verschiedener Stromdichte 201 — Einfluß von Kolloïden 203 — aus Komplexsalzlösungen 202, 249 — Kristallisation der k. M. 201.
Kellnerscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 376.
Kellnersche Schaltung beim Quecksilberverfahren 424.
Ketone, el. Reduktion der K. 336.
Kilowatt 11.
Klemmenspannung 7.
Knallgascoulometer 41.
Kobalt, elektroanalytische Bestimmung 242 — elektrolyt. Herstellung 294.
Kobaltisalze 463.
Koffeïn, el. Reduktion des K. 315, 338.
Kohlenanoden, Angreifbarkeit bei anodischer Polarisierung 228 — Bestimmung der Haltbarkeit der K. bei der Chloridelektrolyse 371 — Herstellung der K. 227 — Verhalten bei der Chloridelektrolyse 369, 388.
Kohlrausch'sche Gesetze 78.
Kollektor 27.
Kolloïdale Lösungen 91.
Kolloïde, Beständigkeit 92 — Elektrisches Verhalten der K. 91 — Fällbarkeit der K. durch Elektrolyte 92 — Fällbarkeit der K. durch Radiumstrahlen 93 — Gegenseitige Fällung der K. 93 — physiologische Bedeutung der K. 94.
Kommutator 27.
Komplexe Ionen, Gleichgewicht in Lösung 58.
Komplexsalze, Einfluß der K. auf das Verhalten löslicher Anoden 217 — Einfluß auf die Form der Metallniederschläge 202, 249 — Ionenkonzentration in Lösungen der K. 107 — Metallabscheidung aus den Lösungen der K. 170, 172 — Metallpotentiale gegen Lösungen der K. 107, 117 — Verhalten bei quantitativen Metallabscheidungen 234.
Konstantan 5.
Konzentrationsketten 104.
Korksäure 484.
Kupfer, Abscheidung von K. an der Anode 216, 260 — elektroanalytische Bestimmung 241 — galvanische Überzüge von K. 252 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 216, 218, 260.
Kupferanoden, Verunreinigungen technischer 265.
Kupfercoulometer 41 — Theorie der Fehler des K. 259.
Kupferchlorürlösung, Elektrolyse von K. 274, 288.
Kupfergewinnung mit unlöslichen Anoden 274, 275.
Kupfernickelspeise bzw. -legierung, Aufarbeitung 287.
Kupferniederschläge, Struktur d. K. 259.
Kupferoxydul, Entstehung bei der Elektrolyse von Kupfersulfat 257.
Kupferraffination, Anodenschlamm bei der K. 265, 267, 273 — Badtemperatur und Badspannung 269 — Bäderanordnung und Schaltung 270, 271 — Elektrolyt 268 — Grundzüge der K. 265 — Strom- und Energieausbeute 271, 272 — Stromdichte 269 — Veränderungen des Elektrolyten 269, 270 — Verhalten der Anodenbestandteile 266, 267.
Kupferrohre, Herstellung nahtloser 263.
Kupfersulfatlösungen, Theorie der Elektrolyse von K. 256.

Kuprosulfat, Entstehung an der Kathode 256, 321 — in Kupfersulfatlösungen 216.
Kupron-Element 138.
Kupfer-Zink-Akkumulator 141.

Leclanché-Element 139.
Legierungen, anodisches Verhalten von L. 207 — Bildung von L. mit der Kathode 197 — elektrolytische Abscheidung von L. 199 — elektromotorisches Verhalten der L. 208 — Entstehung von L. bei niederer Temperatur 248 — Struktur der L. 207.
Leiter erster Klasse 37 — zweiter Klasse 37.
Leitvermögen, Abhängigkeit des Äquivalent- L. von der Konzentration 78 — Abhängigkeit des spezifischen L. von der Konzentration 76 — Äquivalent-L. 77 — Bestimmung des L. 75 — Einheit des L. 75 — Grenzwerte des Äquivalent-L. 79, 81 — Regelmäßigkeiten des L. für verschiedene Salzreihen 83 — spezifisches L. 74 — spezifisches L. von Chlorkaliumlösungen 76 — spezifisches L. des Wassers 85 — Temperaturkoeffizient des L. 84.
Lithiumchlorat, Darstellung 385.
Löslichkeitsprodukt 57.
Lösungsdruck, elektrolytischer 99.

Magnetisches Feld 13.
Malonsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 483, 484.
Malonsäureester, Verhalten der Natriumverbindung des M. bei der Elektrolyse 487.
Mangan, Abscheidung aus wässeriger Lösung 196 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 220.
Manganin 5.
Manganisalze 462.
Mangansuperoxyd, Entstehung des M. an der Anode 245, 462.
Marchese-Verfahren 264.
Massenwirkungsgesetz 54.
Meerwasser, Elektrolyse 375.
Meidingersches Element 110.
Metalloberflächen, Reinigung der M. für die Galvanostegie 247.
Metallometrische Wage 250.
Metallpotentiale gegen Lösungen einfacher Metallsalze 116 — gegen Lösungen komplexer Metallsalze 107, 117.
Metallverbindungen, Fällung von M. aus wässeriger Lösung 248 — Isolierung der M. 209 — Natur der M. 209.
Methylalkohol, Entstehung aus Acetat 478 — Verhalten bei der Oxydation 478, 492.
Mittelleiter 45 — Benutzung bei der Herstellung von Bleichlauge 377 — Benutzung bei der Kupferraffination 271.
Molybdän, Darstellung von Salzen des dreiwertigen M. 320.
Multiplensystem 270.

Natriumchlorat, Darstellung 384.
Natriumchlorid, Elektrolyse des N. s. Alkaligewinnung und Chlorgewinnung. — Reinheit und Reinigung des technischen N. 393.
Nebeneinanderschaltung 9.
Nebenschlußmaschine 28.
Nernst-Lampe 38.
Nernstsche Formel für Potentiale von Elektroden 103, 164.
Neutron 52.
Nickel, elektroanalytische Bestimmung 233, 235, 242 — galvanische Überzüge von N. 251 — technische Trennung von Kupfer 287 — Verhalten bei anodischer Polarisierung 221, 223, 252.
Nickelgalvanos 262.
Nickelraffination 286.
Nitraniline, Verhalten bei der el. Reduktion 333.
Nitrate, el. Reduktion 308, 324 — el. Reduktion zu Nitriten 325.
Nitrite, Darstellung durch el. Reduktion 325 — el. Reduktion der N. 325.
Nitrobenzol, el. Reduktion 306, 309, 310, 312, 326.
Nitrobenzophenon, Verhalten bei der el. Reduktion 335.
p-Nitrobenzylalkohol 493.
Nitrophenole, Verhalten bei der el. Reduktion 334.
Nitrosobenzol 312, 326.
Nitroverbindungen, allgemeines Schema der el. Reduktion von N. 331, 333 — el. Reduktion aromatischer N. 326.
Normalelektroden 112, 115, 116.
Normalelemente 10, 110.
Normalkalomelelektrode 112.
Normalwasserstoffelektrode 114.

Ohm 9.
Ohmsches Gesetz 4.
Ökonomie elektrolytischer Prozesse 70.
Osmotischer Druck 48 — Gesetze des o. D. 48, 49.
Ostwaldsches Verdünnungsgesetz 82.
Oxalsäure und ihre Salze, Verhalten bei der Elektrolyse 449, 451, 482.
Oxime, el. Reduktion 339.
Oxydation durch Elektrolyse 444 — Einfluß des Anodenmaterials 448 — Einfluß der Stromdichte 454 — Einfluß der Temperatur 453 — katalytische Beschleunigung 450, 456 — Potentialsteigerung durch indifferente Anionen 457.
Oxydationsmittel, Potentiale von O. 128 u. ff.
α-Oxysäuren, Verhalten bei der Elektrolyse 484.
β-Oxysäuren, Verhalten bei der Elektrolyse 485.
Ozon, Entstehung an der Anode 190 — Potential 127.

Palladiumwasserstoff 200.
Passiver Zustand 205, 218 — bei Chrom 219 — bei Eisen 220 — bei Nickel und

Kobalt 221 — bei Platin 221 — Beseitigung des p. Z. durch Wechselstrom 221.
Perchlorat 490.
Perjodat 455, 489.
Perkarbonat 476.
Permanganat 465.
Persulfat 473, 475.
Pferdestärke, Beziehung zum Joule 11.
Phenetidin 332.
Phenyl-β-hydroxylamin 327.
Physiologische Wirkungen des Stromes 67.
Pimelinsäure, Verhalten bei der Elektrolyse 484.
Pinakonhydrat 337.
Piperidin 340.
Platin, Verhalten bei anodischer Polarisierung 221, 222.
Platinieren von Elektroden 76.
Platiniertes Platin, umkehrbare Abscheidung der Halogene an p. P. 344 — Sauerstoffentwicklung an p. P. 186, 190 — el. Oxydation an p. P. 452.
Platiniridium, Scheidung mit Hilfe von Blei 285.
Platiniridiumanoden, 225, 226.
Plumbichlorwasserstoffsäure 295.
Plumbisulfat 295.
Potential 1, 4.
Potentiale, elektrochemischer Vorgänge, VAN'T HOFFS allgemeine Formel 134 — elektrolytische 116 — der Alkaliamalgame 419 — von Elektroden 100 — von Elektroden, Nernstsche Formel 103 — von Elektroden, Vorzeichen 100 — der Halogene 125 — isomerer Umwandlungen von Ionen 131 — der Metalle 116, 117 — von Reduktions- oder Oxydationsmitteln 128 u. ff. — des Ozons 127 — des Sauerstoffs 126 — sauerstoffabgebender Oxydationsmittel 135 — von Superoxydelektroden 132 — des Wasserstoffs 126.
Potentialsteigerung durch Anionen bei el. Oxydationen 457.
Potentialwerte, Zählung der P. 114.
Pol, positiver und negativer 3.
Polarisationsspannung 160 — von Alkalichloridlösungen 377 — Bestimmung der P. 161 — Beziehung der P. zur Stromdichte 168 — Steigerung durch Gasentwickelung 187.
Polarisierung von Elektroden 165.
Polreagenzpapier 3.
Polymerisation von Anionen 446, 468.
Primärelemente 437.
Primär elektrolytisch erzeugte Stoffe 39.
Primäre elektrolytische Halogenatbildung, Möglichkeit 357, 435.
Primäre Wasserzersetzung 178, 199, 460.
Propionsaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
Puron 338.
Pyridin, el. Hydrierung 340 — Verhalten bei der el. Oxydation 447.

Quadrantelektrometer 18.
Quantitative Metallabscheidung, Bedingungen für qu. M. 231.
Quantitative Metallbestimmungen, Ausführung der qu. M. 238.
Quantitative Metalltrennungen, Theorie der qu. M. 236.
Quecksilber, elektroanalytische Bestimmung 242.
Quecksilberchlorid, Dissoziationsgrad 84.
Quecksilberverfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkali 390, 418 — Apparat von CASTNER 422 — Apparat von RHODIN 425 — Apparat von SOLVAY & CO. 421 — Badspannung 421, 423, 424 — Kellnersche Schaltung 424 — Reinheit des erhaltenen Alkalihydrats 423 — Quecksilberbedarf 426 — mit dünner Quecksilberschicht 427 — Stromausbeute 420, 423 — Stromdichte 419, 420 — Temperatur 419.

Reaktionsgeschwindigkeit 135 — bei el. Reduktionen 302 — bei el. Oxydationen 446 — in galvanischen Elementen 44 — Beziehung zur Stromstärke galvanischer Elemente 136.
Reaktionswiderstand 171.
Reduktion, elektrolytische 298 — allgemeine Anordnung bei der Ausführung 318 — Auftreten von Wasserstoff 313, 314 — Einfluß der Stromdichte 313 — Einfluß der Temperatur 310 — Einfluß sekundärer Vorgänge 317 — stufenweise 311 — Theorie umkehrbarer elektrolytischer 307 — Theorie nicht umkehrbarer elektrolytischer 305 — Verhinderung der R. durch Diaphragmen 315 — Verhinderung der R. bei Gegenwart von Chromat 316.
Reduktionsmittel, Potentiale 128 u. ff.
Reststrom 175.
Rheostat 22.
Ringanker 26.

Saitengalvanometer 16.
Salpetersäure, el. Reduktion der S. zu Ammoniak 323 — el. Reduktion zu Hydroxylamin 324 — quantitative Bestimmung der S. durch Elektroanalyse 323.
Salpetersaure Salze s. Nitrate.
Salzsäure, Elektrolyse 387 — Entstehung der S. bei der el. Darstellung von Chlor 386 — Zersetzungsspannung 387.
Sauerstoff, Potential 126 — technische Darstellung 191 — Überspannung 184.
Sauerstoffüberträger, durch Elektrolyse regenerierbare 455.
Säurealkalikette 108.
Säuren, Dissoziationsgrad 84.
Schaltung der Bäder 32, 43 — von Elementen 8.
Schnellgalvanoplastik 262.
Schuckertscher Apparat zur Herstellung von Bleichlauge 382.

Schwarze Metalle 204.
Schwefel, Potential 487.
Schwefelsäure, Konzentrierung bei der Elektrolyse mit Diaphragma 66.
Schwermetallsulfate und -nitrate, Dissoziationsgrad 83.
Sebacinsäure 484.
Sekundärelemente 140.
Sekundär elektrolytisch erzeugte Stoffe 39.
Sekundäre ektrolytische Halogenatbildung 355, 435 — Vorgänge bei elektrolytischen Reduktionen 317 — Wasserzersetzung 179, 198, 460.
Selensaure Salze, Darstellung 322, 488.
Seriensystem 271.
Siedepunkt von Lösungen 49.
Siemenseinheit 9.
Siemens & Halskesches Verfahren der Goldgewinnung 281 — der Kupfergewinnung 274.
Silber, elektroanalytische Bestimmung 240 — galvanische Überzüge von S. 253.
Silberanoden Verhalten bei der Auflösung 206.
Silbercoulometer 40.
Silberraffination 275.
Silbersalze, Verhalten der S. an Platinanoden 462.
Spannung 1, 4 — Messung der S. 17.
Spannungsmesser (Voltmeter) 18 — Eichung der S. 19.
Spannungsreihe der Metalle 117.
Spezifisches Leitvermögen s. Leitvermögen.
Spezifischer Widerstand 74.
Spiegelgalvanometer 14.
Sterilisierung von Lösungen durch Wechselstrom 68.
Strahlelektrode 111.
Streuung der Stromlinien 72.
Stromausbeute, theoretische 39.
Stromdichte 5 — Einfluß der S. auf Elektrodenpotentiale 168 — Einfluß der S. auf den Verlauf von Elektrolysen 173 — bei Metallabscheidungen 202, 206 — Verteilung der S. über eine Elektrode 73.
Stromdurchgang durch Elektroden, Mechanismus des S. 53 — durch Elektrolyte und Mechanismus desselben bei Gegenwart mehrerer Salze 65.
Stromkonzentration 317.
Stromkreis 3.
Strommenge 4.
Strommesser (Amperemeter) 13 u. ff. — Eichung der S. 20.
Stromquellen 2.
Stromrichtung 2.
Stromspannungskurve 163.
Stromstärke 4 — welche ein galvanisches Element liefern kann 44 — Messung der S. 12 u. ff.
Succinimid, el. Reduktion 339.
Superoxydelektroden, Potentiale 132 — Sauerstoffentwicklung an S. 186.
Tangentenbussole 13.
Tellur, Verhalten an der Kathode 205.
Temperaturkoeffizient galvanischer Elemente 121 — des Widerstandes von metallischen Leitern 5 — des Leitvermögens von Lösungen 84.
Tetramethyldiamidobenzhydrol 337, 493.
Tetrathionat 469.
Thallium, elektrolytische Abscheidung 294.
Thalliumsalze, Dissoziationsgrad 83.
Theobromin, el. Reduktion 338.
Theorie der elektrolytischen Dissoziation 47, 51 — der Lösungen 47.
Thermosäule, Gülchersche 24.
Titan, Darstellung von Salzen des dreiwertigen T. 320.
Titansalze als Katalysatoren bei el. Reduktionen 321.
Toluol, Oxydation zu Benzaldehyd 462.
Torsionsgalvanometer nach SIEMENS & HALSKE 14.
Trichloressigsäuretrichlormethylester 482.
Trimethylenharnstoff 338.
Trocknung breiförmiger Körper, insbesondere von Torfbrei durch Elektroosmose 95 — von Pasten durch Elektroosmose 95.
Trommelanker 27.
Tropinon 493.
Überchlorsäure 490.
Überführungszahl 62 — Bestimmung 62 — Gesetze der Ü. 64, 65 — Werte der Ü. für Anionen 64.
Überspannung des Broms 345 — des Chlors 344 — des Sauerstoffs 184 — des Wasserstoffs 181 — Einfluß der Ü. des Wasserstoffs auf el. Reduktionen 314 — auf el. Oxydationen 451.
Überjodsäure 450, 457, 489.
Überkohlensaure Salze 476.
Übermangansaure Salze 465.
Überschwefelsäure, Entstehung 473 — Natur der Ü. 471 — Salze der Ü. 473, 475 — Umwandlung in Carosche Säure 474.
Umkehrbarer Vorgang 102, 120, 140, 169.
Umpolarisierung einer Nebenschlußmaschine 29.
Unterbromige Säure, Gleichgewicht der u. S. mit Br' 349, 353.
Unterchlorige Säure, Verhalten bei der Elektrolyse 357 — Gleichgewicht mit Cl' 349, 353.
Unterhalogenige Säuren 348 — quantitative Bestimmung 354.
Ureïde, el. Reduktion 338.
Valeriansaures Kalium, Verhalten bei der Elektrolyse 482.
Vanadium, Darstellung von Salzen des dreiwertigen V. 320 — Darstellung von Salzen des zweiwertigen V. 320.
Vanillin 494.

VAN'T HOFFS allgemeine Formel für Potentiale elektrochemischer Vorgänge 134.
Verarmungserscheinungen an polarisierten Elektroden 167.
Vergoldung 254.
Verkupferung 252.
Vermessingung 253.
Vernickelung 251.
Versilberung 253.
Verstählung 262.
Verzinkung 255.
Volt 19.
Voltameter 40.
Voltmeter (Spannungsmesser) 18.

Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 59, 61 — von Ionen in cm/sec. 82 — von Ionen in reziproken Ohm 80.
Wasserkraft als Triebkraft für Dynamomaschinen 33.
Wasserstoff, Auftreten von W. bei elektrolytischen Reduktionen 313, 314 — Potential 126 — technische Darstellung 191, 392 — Überspannung 181 — Wirkung von naszierendem W. 299.
Wasserstoffentwickelung durch Metalle 119 — Einfluß der W. auf Metallabscheidung 195 — reversibele W. 183.
Wasserstoffsauerstoffkette 126, 127.
Wasserstoffsuperoxyd, Entstehung an der Kathode 180 — Verhalten an der Anode 191.
Wasserzersetzung, primäre 178, 199, 460 — sekundäre 179, 198, 460.
Watt 11.
Wattstunde 10.
Wattstundenzähler 23.
Wechselstrom, Aufhebung des passiven Zustandes durch W. 221 — Elektrolyse mittels W. 170 — Gleichrichter für W. 225.
Westonsches Element 10.
Weißblechabfälle, Entzinnung 283.
Wheatstonesche Brückenkombination 21.
Widerstand, äußerer 4 — elektrischer W. von Elektrolyten 69, 72 — innerer von Stromquellen 4, 7.
Widerstandskapazität von Widerstandsgefäßen 76.

Xanthin, el. Reduktion 338.

Zählung der Potentialwerte 114.
Zehntelnormalkalomelelektrode 113.
Zementdiaphragmen 394, 405.
Zersetzungsspannung 161 — Bestimmung 161 — der Alkalihalogenide 438 — Elektodenpotentiale bei der Z. 162 — der Halogenwasserstoffsäuren 436 — des Wassers 177.
Zink, elektroanalytische Bestimmung 234, 243 — galvanische Überzüge von Z. 255.
Zinkchlorid, Dissoziationsgrad 84.
Zinkgewinnung durch Elektrolyse, Ökonomie 289 — aus Chloridlösung 293 — aus Sulfatlösung 292.
Zinkraffination 292.
Zinkschwamm 290.
Zinn, elektroanalytische Bestimmung 244 — Gewinnung aus Weißblechabfällen 282.

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

JAN 17 1

DUE OCT 2[illegible] 1916

DUE NOV 19 19[illegible]

DUE AUG 13 1917

Chem 3609.05.3
Elektrochemie wasseriger Losungen
Cabot Science
001462938
3 2044 091 983 155